



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Materiały szklano-ceramiczne zawierające fazę krystaliczną PbWO_4 i wybrane jony lantanowców oraz ich właściwości luminescencyjne

Author: Izabela Czopek

Citation style: Czopek Izabela. (2016). Materiały szklano-ceramiczne zawierające fazę krystaliczną PbWO_4 i wybrane jony lantanowców oraz ich właściwości luminescencyjne. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

UNIwersYTET ŚLĄSKI
WYDZIAŁ MATEMATYKI, FIZYKI I CHEMII
INSTYTUT CHEMII

Rozprawa doktorska

**Materiały szklano-ceramiczne zawierające fazę krystaliczną PbWO_4
i wybrane jony lantanowców oraz ich właściwości luminescencyjne**

mgr Izabela Czopek

Promotor: dr hab. inż. Joanna Pisarska

Katowice 2016

Składam serdeczne podziękowania

Pani dr hab. inż. Joannie Pisarskiej

*za opiekę naukową, cenne uwagi merytoryczne,
nieocenioną pomoc oraz wyrozumiałość, cierpliwość i zaufanie*

Dziękuję również:

***Panu prof. dr hab. Witoldowi Rybie-Romanowskiemu
i dr hab. Radosławowi Lisieckiemu***
z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu

oraz

Panu dr hab. Tomaszowi Goryczce
z Instytutu Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego

Autorka otrzymała

Stypendium w ramach projektu „UPGOW – Uniwersytet Partnerem Gospodarki Opartej na Wiedzy” współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

Unia Europejska
Europejskie Fundusze
Strukturalne i Inwestycyjne



Spis treści:

| | |
|--|------------|
| 1. Wprowadzenie | 6 |
| 2. Część literaturowa | 8 |
| 2.1. Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie monokryształów PbWO_4 | 8 |
| 2.2. Monokryształy PbWO_4 domieszkowane jonami lantanowców | 20 |
| 2.3. Mikro-/nanokryształy PbWO_4 domieszkowane jonami lantanowców | 28 |
| 2.4. Materiały szklano-ceramiczne | 48 |
| 3. Cel i zakres pracy | 57 |
| 4. Wyniki badań i ich dyskusja | 58 |
| 4.1. Synteza wyjściowych szkieł ołowiowo-boranowych | 58 |
| 4.2. Metody badawcze | 61 |
| 4.3. Charakterystyka fizykochemiczna wyjściowych szkieł | 62 |
| 4.4. Obróbka cieplna wyjściowych szkieł | 70 |
| 4.5. Właściwości luminescencyjne materiałów szklano-ceramicznych zawierających fazę krystaliczną PbWO_4 i wybrane jony lantanowców | 78 |
| 4.5.1. Luminescencja w zakresie światła widzialnego | 78 |
| 4.5.2. Luminescencja w zakresie bliskiej podczerwieni | 91 |
| 5. Podsumowanie i wnioski | 96 |
| 6. Literatura | 97 |
| 7. Dorobek naukowy | 103 |

1. Wprowadzenie

Bardzo szybki w ostatnich latach rozwój optoelektroniki oraz wielu innych dziedzin naukowych i technicznych wiąże się nieodłącznie z rosnącym zapotrzebowaniem na materiały optyczne o specyficznych właściwościach. Duży udział, wśród materiałów stosowanych jako elementy optycznie czynne w technice laserowej i wielu innych obszarach, stanowią monokryształy tlenkowe. Spośród nich ciągle rosnącym zainteresowaniem cieszy się wolframian ołowiu PbWO_4 , który należy do materiałów o bardzo dużym znaczeniu technicznym. W porównaniu do innych monokryształów o właściwościach scyntylacyjnych, PbWO_4 jawi się jako szczególnie atrakcyjny materiał do zastosowań fizyki wysokich energii, ze względu na swoją wysoką gęstość oraz krótki czas zaniku emisji. Większość wolframianów, to jest kryształów zawierających anionowy kompleks WO_4 , charakteryzuje się intensywną niebieską i zieloną luminescencją, zanikająca w czasie rzędu mikrosekund. Wyjątkiem jest wolframian ołowiu PbWO_4 , dla którego czas zaniku emisji jest rzędu nanosekund.

Kryształy PbWO_4 są znane od wielu lat i stały się przedmiotem intensywnych badań naukowych i licznych publikacji, głównie ze względu na wspomniane właściwości scyntylacyjne i zastosowanie w detektorach w ośrodku badawczym CERN. Oprócz niewątpliwych zalet, jakimi są możliwości uzyskania szybkich i krótkich błysków światła, mają one także pewne ograniczenia, jak zależność stosunkowo niskiej wydajności promieniowania od temperatury i związana z tym konieczność stosowania układów pozwalających na stabilizację temperatury oraz wzmacniania sygnału. Kryształy PbWO_4 , podobnie jak inne kryształy rzeczywiste, są często zdefektowane oraz charakteryzują się ograniczonym rozmiarem, a ich właściwości silnie zależą od warunków otrzymywania. Z tego względu poszukuje się alternatywnych metod otrzymywania kryształów, najlepiej mikro-/nanokryształów PbWO_4 . Należą do nich naświetlanie promieniowaniem laserowym lub obróbka cieplna szkieł nieorganicznych w celu otrzymania materiałów szklano-ceramicznych zawierających kryształy PbWO_4 . W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie tymi nowymi materiałami, łączącymi w sobie zalety ośrodka szklatego: stosunkową łatwość otrzymywania, dobrą formowalność, odporność mechaniczną i cieplną oraz dobrą stabilność chemiczną, z interesującymi parametrami spektroskopowymi ośrodka krystalicznego. Interesujące efekty wywołuje ponadto domieszkowanie materiałów szklano-ceramicznych trójwartościowymi jonami lantanowców. Przejście układu szklatego do transparentnego

układu szklano-ceramicznego powoduje częściowe uporządkowanie struktury bliskiego zasięgu wokół domieszki optycznie aktywnej, co wpływa na właściwości optyczne materiału.

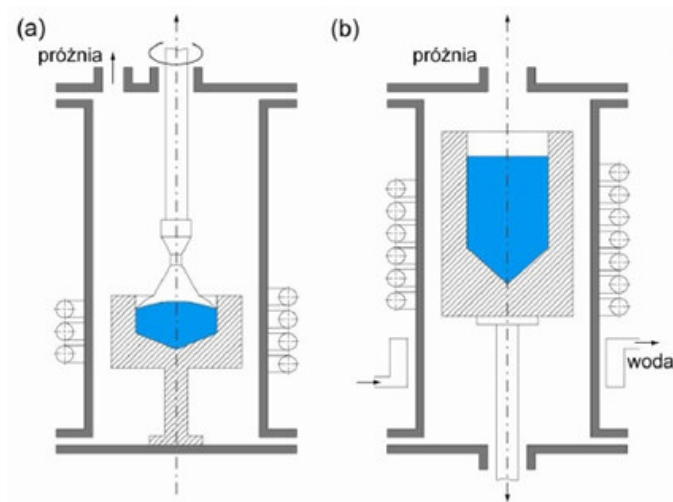
Znane z literatury kryształy PbWO_4 aktywowane jonami lantanowców hodowane metodą Czochralskiego [1-3] lub Bridgmana [4-6] są materiałem scyntylacyjnym zawierającym często liczne defekty struktury, które wpływają na ich właściwości optyczne i ograniczają ich zastosowanie w optoelektronice. Możliwość otrzymywania mikro-/nanokryształów PbWO_4 na drodze obróbki cieplnej wieloskładnikowych szkieł ołowiowo-boranowych, zawierających trójwartościowe jony lantanowców otwiera nowy i bardzo interesujący rozdział badań. Niniejsza rozprawa doktorska jest poświęcona tym zagadnieniom.

2. Część literaturowa

2.1. Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie monokryształów PbWO_4

Metody otrzymywania monokryształów PbWO_4

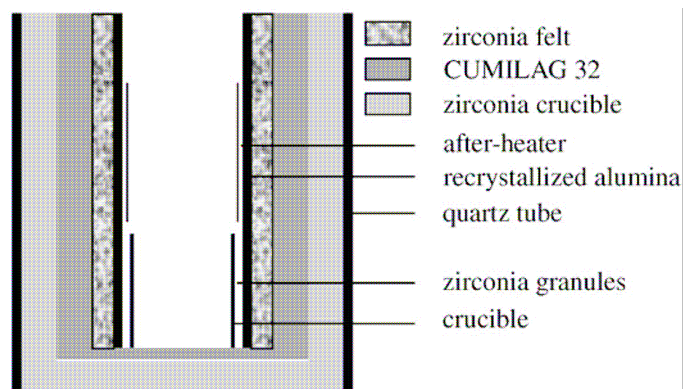
Opracowano dotychczas kilka różnych metod otrzymywania monokryształów. Można je otrzymać zarówno z fazy stałej, w wyniku przemiany fazowej, fazy ciekłej przez zestalanie cieczy, odparowanie, „wyciąganie” monokryształu ze stopu, jak i z fazy gazowej poprzez sublimację, metodą gazowego transportu chemicznego; zarówno w metodach tyglowych jak i beztyglowych. Do powstania kryształu niezbędny jest zarodek krystalizacji. Można go uzyskać dzięki przechłodzeniu, przesyconiu roztworu, działaniu czynnika zewnętrznego lub wprowadzając zarodek sztucznie. Wzrost kryształu może odbywać się według mechanizmu schodkowego lub poprzez dyslokację śrubową. Znana jest także metoda Verneuil’a, należąca do metod beztyglowych, w której wykorzystuje się płomień tlenowo-wodorowy (temp. 2800°C). Wzrost monokryształu następuje w wyniku krystalizacji stopionych kropli padających na zarodek. Stosowana jest do otrzymywania monokryształów substancji trudnotopliwych. Inną metodą otrzymywania monokryształów jest metoda topienia strefowego. W tym wypadku zarodek umieszczony na jednym końcu łódeczki inicjuje wzrost kryształu z fazy ciekłej. Faza ciekła powstaje przez stopienie strefowe polikrystalicznego materiału znajdującego się w łódeczce w bezpośrednim sąsiedztwie zarodka. Jest to metoda stosunkowo prosta i nie wymagająca wysokiej kontroli. Ograniczeniem jest niestety wielkość kryształów. Jak wynika z doniesień literaturowych najczęściej otrzymuje się monokryształy dwoma metodami: metodą Czochralskiego oraz metodą Bridgmana. W obu metodach krystalizacja następuje z fazy ciekłej. Dla prawidłowego przebiegu procesu krystalizacji materiał musi topić się bez zmiany składu, nie może także ulegać rozkładowi przed stopieniem oraz przemianom fazowym. Na rysunku 1 przedstawiono schemat urządzeń stosowanych do otrzymywania monokryształów metodą Czochralskiego oraz metodą Bridgmana [7].



Rys. 1. Schemat urządzeń do otrzymywania monokryształów:

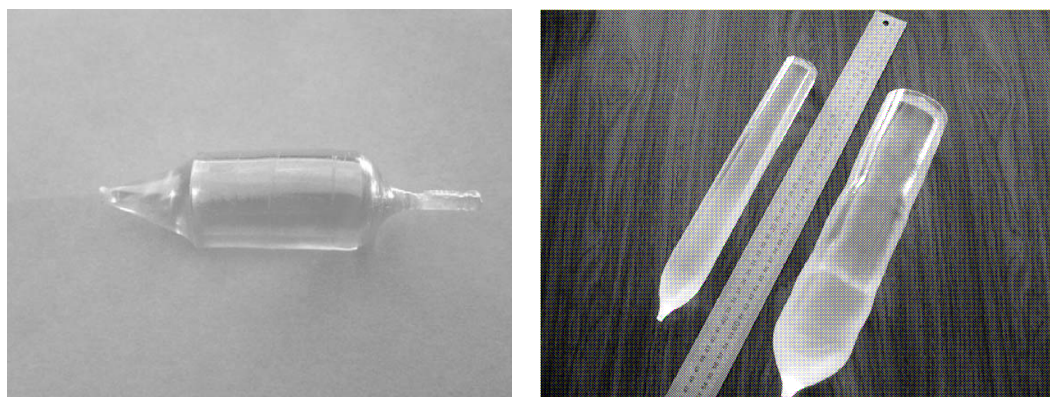
a - metoda Czochralskiego, b - metoda Bridgmana [7].

Metoda Czochralskiego (Rys. 2) opiera się na technikach otrzymywania monokryształów, których wspólną cechą jest wyciąganie zarodka ze stopu. Zarodek krystaliczny jest wyciągany z tygla zawierającego stopioną substancję ze stałą prędkością. Podczas wyciągania, kolejne warstwy atomów dołączają do zarodka i narastają na nim. W ten sposób tworzy się coraz większy kryształ. Zaletą metody Czochralskiego, jest możliwość ukierunkowanego wzrostu kryształów oraz możliwość ponownego przetopienia kryształu. Kryształy wytworzone metodą Czochralskiego charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami optycznymi [2].



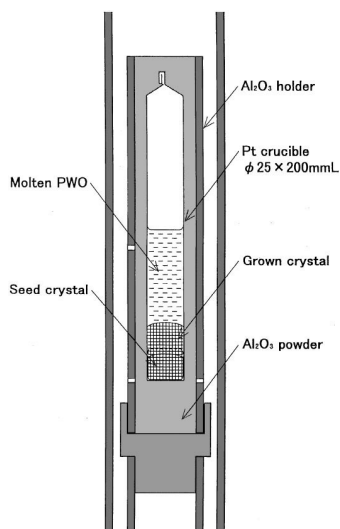
Rys. 2. Wyciąganie zarodka metodą Czochralskiego [2].

Podczas procesu krystalizacji kontrolowane są takie parametry jak moc grzania, prędkość wyciągania zarodka oraz prędkość obrotowa. Prędkość wyciągania ma znaczący wpływ na jakość otrzymywanych kryształów. Regulując moc grzania, a tym samym temperaturę stopu, można kontrolować prędkość przyrostu masy zarodka, a co za tym idzie – średnicę rosnącego monokryształu. Obroty kryształu mają na celu wyrównanie możliwych niejednorodności rozkładu temperatury, co pozwala na uniknięcie deformacji kryształu. Zmieniając prędkość obrotową można również wpływać na kształt granicy monokryształ-stop. W metodzie Czochralskiego stopiony wsad znajduje się w specjalnej komorze w atmosferze gazu szlachetnego lub w próżni. Tygiel jest ogrzewany oporowo lub indukcyjnie. Do powierzchni cieczy zostaje opuszczony pręt, na którego końcu znajduje się zarodek. Po jego zetknięciu się z cieczą pręt jest podnoszony z ustaloną prędkością. W czasie podnoszenia pręt obraca się, dzięki czemu wyrównuje się temperatura na powierzchni monokryształu. Od prędkości przesuwania pręta, zależy średnica otrzymanego monokryształu. Do zalet metody Czochralskiego należy możliwość osiągania bardzo wysokiej czystości i jednorodności kryształów o określonej orientacji krystalograficznej (Rys. 3). Wadą jest niemożność zastosowania materiałów o dużej prężności par oraz trudność wdrożenia procesu ciągłego. Wymagana jest dokładność kontroli całego procesu. W czasie procesu kryształ musi być stale obracany, a duży gradient temperatury sprzyja powstawaniu naprężeń termicznych. Na rysunku 3 przedstawiono monokryształy PbWO_4 otrzymane metodą Czochralskiego [2, 3].



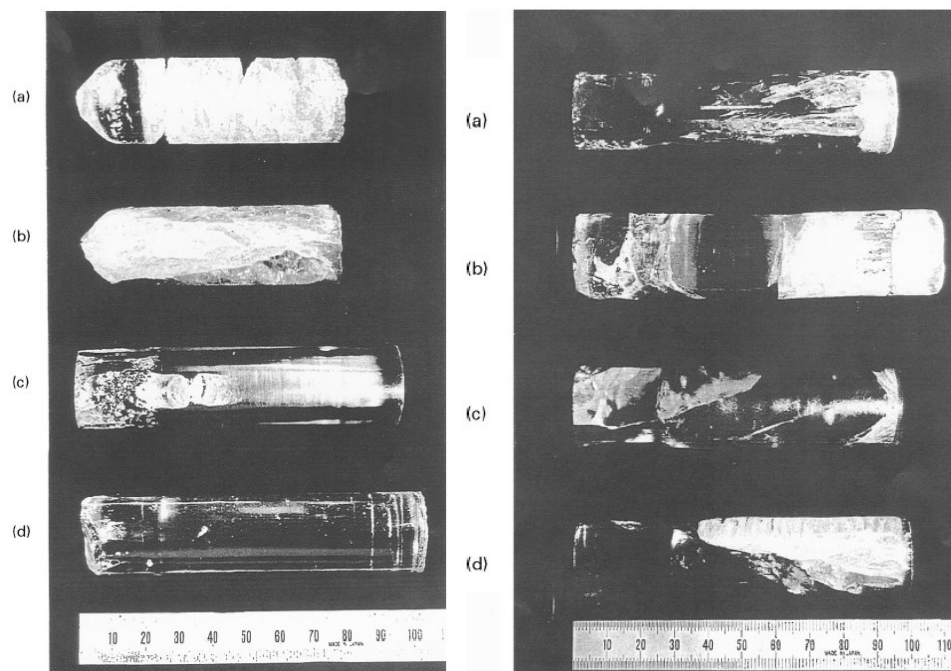
Rys. 3. Monokryształy PbWO_4 otrzymane metodą Czochralskiego [2, 3].

Metoda Bridgmana polega na kierunkowej krystalizacji w tyglu umieszczonym w komorze zawierającej gaz szlachetny lub w próżni. Proces krystalizacji zostaje zapoczątkowany na granicy rozdziału między stopem a zarodkiem krystalizacji. Metoda ta oparta jest na stopniowym schładzaniu stopionej masy krystalizowanego materiału. Kryształy formują się na dnie tygla i rosną aż do całkowitego wyczerpania się masy stopionego substratu. Metoda ta jest stosowana do krystalizacji substancji o bardzo wysokiej temperaturze topnienia. Układ w metodzie Bridgmana (Rys. 4) składa się z 4 stref ogrzewania [4]. Dwie główne strefy tworzą strefę topienia, a dwie dolne tworzą strefę wyżarzania. Regulacja temperatury między strefą topienia a strefą wyżarzania pozwala uzyskać odpowiednią fazę krystaliczną, na przykład w postaci PbWO_4 . Surowcem wyjściowym jest w tym przypadku tlenek ołowiu i tlenek wolframu, które są wstępnie ucierane w moździerzu, w celu uzyskaniu homogenicznej mieszaniny.



Rys. 4. Schemat stref ogrzewania w metodzie Bridgmana [4].

Jedną z zalet metody Bridgmana względna prostota i brak potrzeby radialnego gradientu temperatury dla kontroli kształtu kryształu. Powstające naprężenia termiczne nie są duże, dzięki czemu ilość dyslokacji indukowanych naprężeniami jest nieznaczna. Kryształy w tej metodzie można hodować w zamkniętych ampułach, co umożliwia bardzo dokładną kontrolę składu chemicznego stopu. Do wad metody należy niestety ograniczony wzrost kryształu, utrudnienia w obserwacji procesu zarodkowania i wzrostu kryształu. Rys. 5 przedstawia monokryształy PbWO_4 o różnej orientacji oraz relacji PbO/WO_3 otrzymane metodą Bridgmana [4].



Rys. 5. Monokryształy otrzymane metodą Bridgmana [4].

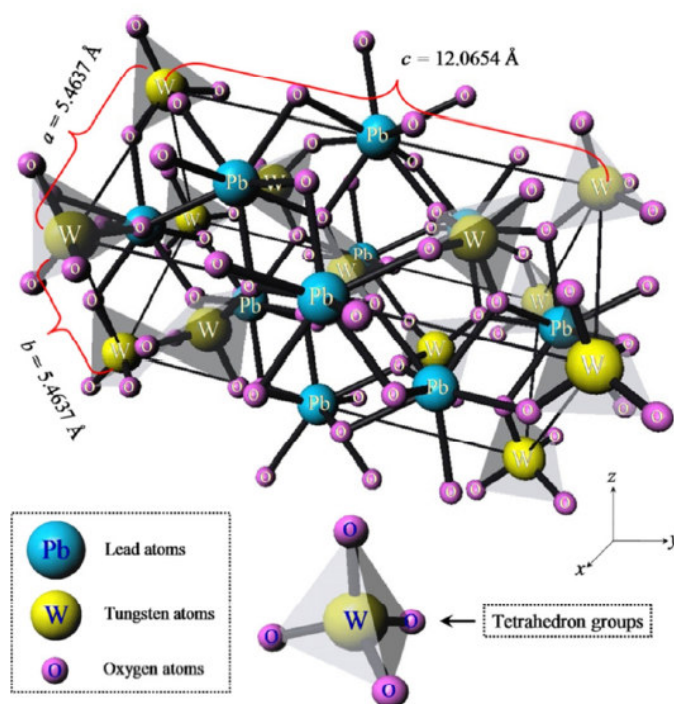
Kryształy otrzymane metodą Czochralskiego i Bridgmana to ciała jednorodne fizycznie i chemicznie, o okresowo powtarzającym się w trzech wymiarach rozmieszczeniu atomów, jonów lub cząsteczek, wykazujące określone translacyjne uporządkowanie dalekiego zasięgu. W procesie swobodnego wzrostu kryształy przyjmują postać wielościanów ograniczonych płaskimi ścianami, co odróżnia je od kryształitów, które mają nieregularny kształt i nie posiadają płaskich ścian. W zależności od warunków prowadzenia procesu krystalizacji możemy uzyskać monokryształy, czyli pojedyncze kryształy lub kryształity, jak również polikryształy. Z otrzymywaniem monokryształów ze stopu związane są nieodłącznie pewne problemy dotyczące ustalenia odpowiedniej temperatury krystalizacji, oddziaływania czynników zewnętrznych na stopiony materiał i zarodek (atmosfera ochronna, materiał tygla, izolacja cieplna), optymalny dobór składu wyjściowego stopu, czy też wytworzenie zarodka pozwalającego na wyciągnięcie monokryształu o oczekiwanej orientacji krystalograficznej. O jakości monokryształów decyduje także prędkość wyciągania monokryształu oraz prędkość obrotowa zarodka.

Do innych metod otrzymywania monokryształów należą metody krystalizacji z roztworów, np. metoda hydrotermalna, w której krystalizacja kryształów następuje

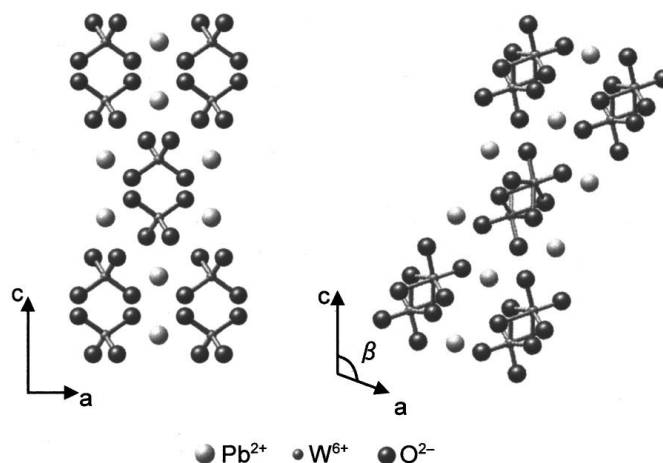
z nasyconych roztworów wodnych rozpuszczalnych soli (chlorki, siarczany) w autoklawach, pod ciśnieniem. Metody krystalizacji z fazy gazowej wykorzystujące zjawiska fizyczne (PVD) oraz reakcje chemiczne (CVD), pozwalają w warunkach wysokich temperatur i niskich stężeń (par) na otrzymywanie kryształów niezdefektowanych, ale o niezbyt dużych rozmiarach. Metody te stosowane są głównie w elektronice, do wytwarzania warstw i proszków. W przypadku chemicznej krystalizacji z fazy gazowej warstwy ulegają osadzeniu na ogrzonym podłożu w wyniku reakcji chemicznej gazowych reagentów. Fizyczna krystalizacja z fazy gazowej wykorzystują do nanoszenia warstw zjawiska natury fizycznej, jak parowanie lub rozpylanie. Stosowane są także głównie w elektronice oraz przy produkcji narzędzi.

Struktura kryształów $PbWO_4$

Związki $PbWO_4$ [8] krystalizują w układzie tetragonalnym (Rys. 6). Dalsze badania wykazały, że w stanie naturalnym kryształy wolframanu ołowiu $PbWO_4$ [9] mogą występować w dwóch stabilnych odmianach, które zostały przedstawione na rysunku 7.



Rys. 6. Struktura tetragonalna kryształów $PbWO_4$ [8].



Rys. 7. Struktury PbWO_4 – szelitowa (a) oraz jednoskośna (b) [9].

W strukturze szelitu jony wolframu otoczone są czterema jonami tlenu i odizolowane od siebie. Jon ołowiu otacza osiem jonów tlenu. W strukturze jednoskośnej liczba koordynacyjna wolframu wynosi 6. Każdy jon ołowiu jest koordynowany przez 7 jonów tlenu. Różnica objętości komórki jednostkowej tych dwóch struktur wynosi 0,5%. Struktura jednoskośna nie została dotychczas otrzymana w laboratorium i jest pozyskiwana jako naturalny kryształ, który ulega nieodwracalnej przemianie w formę szelitu w temperaturze około 400°C [9].

Właściwości fizykochemiczne kryształów PbWO_4

W tabeli 1 przedstawiono wybrane właściwości fizykochemiczne kryształu PbWO_4 . Tabela zawiera dane dotyczące wymiarów komórki elementarnej, współczynnika załamania światła, twardości kryształu, jego temperatury topnienia oraz gęstości [10].

Tabela 1. Wybrane właściwości fizykochemiczne kryształu PbWO_4 [10].

| Wybrane właściwości fizykochemiczne kryształu PbWO_4 | |
|---|--|
| Symetria | Tetragonalna |
| Grupa przestrzenna | C_{4h}^6 |
| Komórka elementarna | $a = 5,456$; $c = 12,020$ |
| Współczynnik załamania światła przy 700 nm | $n_0 = 2,221 \pm 0,009$; $n_e = 2,156 \pm 0,009$ |
| Twardość w skali Mohsa | 4-5 |
| Temperatura topnienia | 1123°C |
| Gęstość | $8,23 \text{ g/cm}^3$ |

Kryształy PbWO_4 są przepuszczalne w zakresie promieniowania widzialnego. Wolframian ołowiu nie jest higroskopijny. A.A. Annenkov i współpracownicy [3] podają współczynnik załamania światła przy 600 nm wynoszący $n_0 = 2,242$; $n_e = 2,169$. Gęstość kryształu wynosi $8,28 \text{ g/cm}^3$. Gęstość syntetycznego kryształu może różnić się w zależności od warunków technologicznych [3]. Obecność ołowiu, pierwiastka o masie molowej wynoszącej $207,2 \text{ g/mol}$, wpływa bez wątpienia na znaczną masę i gęstość PbWO_4 . Zaletą kryształu PbWO_4 jest możliwość uzyskania bardzo szybkich i krótkich błysków światła, co oznacza możliwość jego zastosowania jako materiału scyntylacyjnego [1]. Zjawisko scyntylacji polega na tym, że kiedy atom przechodzi w stan wzbudzony na skutek oddziaływania z cząstką jonizującą, jego elektron przechodzi na wyższy poziom energetyczny. Gdy wraca do stanu podstawowego uwalnia energię w formie fotonu. Materiały zdolne do pochłaniania energii promieniowania jonizującego a następnie jego emisji w formie fotonu nazywane są scyntylatorami. Scyntylatory możemy podzielić według różnych kryteriów na nieorganiczne i organiczne lub na ciekłe i stałe. Ciekłe scyntylatory otrzymujemy przez rozpuszczenie substancji fluoryzującej w rozpuszczalniku organicznym. Może nim być np. ksylen lub etanol, ponieważ nie pochłaniają one promieniowania emitowanego przez scyntylator. Scyntylatory ciekłe i organiczne stosowane są najczęściej do detekcji cząstek lub neutronów. Scyntylatory nieorganiczne natomiast ze względu na ich wysoką gęstość znajdują zastosowanie w detekcji promieniowania rentgenowskiego [11] oraz promieniowania gamma. Dobór scyntylatora zależy także od wielu innych czynników. Poza wspomnianym rodzajem promieniowania, gęstością samego kryształu, istotna jest również wydajność detekcji, ilość światła emitowanego przez scyntylator, energetyczna i czasowa zdolność rozdzielcza oraz czas zaniku fluorescencji, po jakim kryształ ulega wygaszeniu. Energetyczna zdolność rozdzielcza pozwala określić jakość scyntylatora oraz jego przydatność w konkretnych urządzeniach.

Model dyskretnych stanów energetycznych w kryształach zakłada wzbronioną przerwę energetyczną pomiędzy pasmem przewodnictwa a pasmem walencyjnym. W przypadku idealnego, teoretycznego kryształu, który nie jest domieszkowany ani zanieczyszczony, elektrony z powłoki walencyjnej mogą zostać wzbudzone do pasma przewodnictwa poprzez absorpcję fotonu. W paśmie walencyjnym po elektronie pozostaje dziura. Para elektron – dziura ulega następnie rekombinacji. Kryształy rzeczywiste są w pewnym stopniu zdefektowane, mogą zawierać domieszki i zanieczyszczenia. Mogą one stanowić źródło ekscytacji, luminescencji i pułapkowania we wzbronionej przerwie

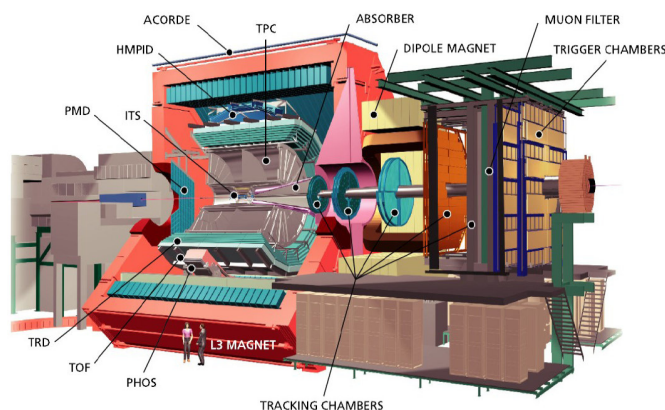
energetycznej. Dzięki tym zaburzeniom sieci krystalicznej powstają lokalne dyskretne poziomy energetyczne umiejscowione we wzbronionej przerwie energetycznej. Gdy stany te, nazywane centrami luminescencji, nie są obsadzone ich wzbudzenie wymaga przechwycenia elektronu z pasma przewodnictwa, dziur z pasma walencyjnego lub rekombinacji pary elektron – dziura w danym centrze. Zjawiskom tym towarzyszy emisja fotonu i przejście układu do stanu podstawowego [12].

Właściwości kryształu PbWO_4 bardzo silnie zależą od jego struktury krystalicznej. Nawet stosunkowo niewielkie defekty sieci krystalicznej mogą powodować znaczące zmiany najbardziej istotnych właściwości kryształu [13]. Widmo luminescencji kryształów PbWO_4 składa się z trzech charakterystycznych pasm: niebieskiego (około 420 nm), zielonego (około 520 nm) oraz pasma czerwonego (około 650 nm) [14]. Mechanizm ich powstawania pozostaje nadal przedmiotem badań.

Zastosowania monokryształów PbWO_4

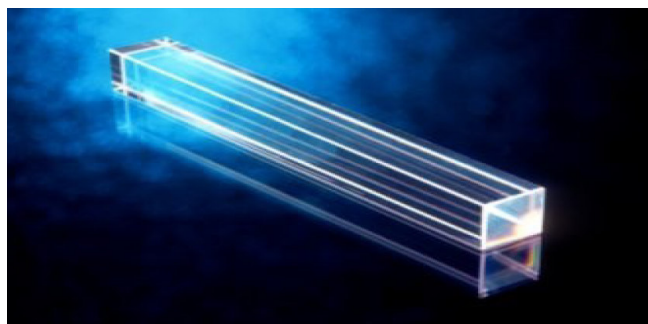
Monokryształy PbWO_4 , określane także skrótowo jako PWO, aktywowane jonami lantanowców hodowane metodą Bridgmana lub Czochralskiego są znanym materiałem scyntylacyjnym. Niestety zawierają zazwyczaj liczne defekty strukturalne, które znacząco wpływają na ich właściwości i często ograniczają ich zastosowanie w optoelektronice. Monokryształy PbWO_4 znajdują zastosowanie w różnych dziedzinach nauki i techniki; w fotoluminescencji, mikrofalówkach, czujnikach wilgotności, w postaci materiałów scyntylacyjnych oraz w katalizatorach [15, 16]. Najważniejsze zastosowanie monokryształów PbWO_4 związane jest z kalorymetrem LHC (*Large Hadron Collider*). Wiele uwagi poświęcono poprawie ich właściwości scyntylacyjnych poprzez domieszkowanie różnymi jonami, szczególnie trójwartościowymi jonami pierwiastków ziem rzadkich. Monokryształy PbWO_4 o strukturze szelitu charakteryzują się interesującymi właściwościami emisyjnymi. Stały się one obiektem bardzo intensywnych badań i publikacji kiedy okazało się, że mogą znaleźć zastosowanie w badaniach prowadzonych w Europejskiej Organizacji Badań Jądrowych CERN w pobliżu Genewy. Jest to ośrodek badawczy położony na granicy szwajcarsko-francuskiej. Jednym z najważniejszych przedsięwzięć prowadzonych w ośrodku było uruchomienie w 2008 roku LHC, czyli Wielkiego Zderzacza Hadronów. Wśród licznych detektorów biorących udział w rejestracji zderzeń cząstek elementarnych znajduje się CMS i ALICE [17, 18], w których wykorzystano właśnie monokryształy PbWO_4 . Są one częścią kalorymetrów, które zatrzymują cząstki,

pochłaniają je i mierzą ich energię. Część detektora ALICE stanowi spektrometr elektromagnetyczny (detektor PHOS) o wysokiej rozdzielczości, składający się z 5 modułów, z których każdy zawiera 3584 monokryształów PbWO_4 (łącznie 17920 monokryształów) [19]. Schemat detektora ALICE przedstawiono na rysunku 8.



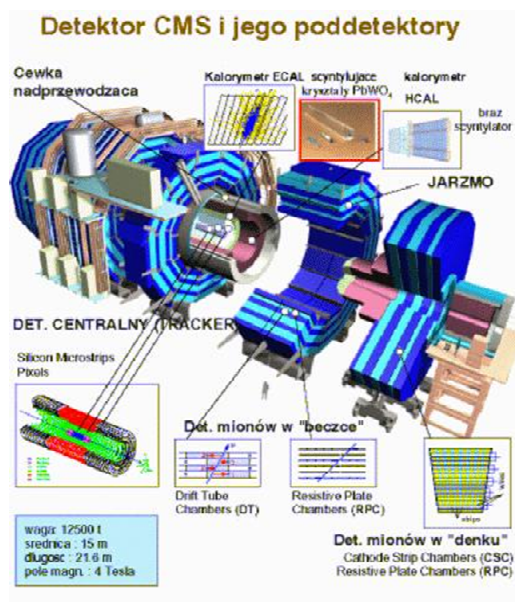
Rys. 8. Schemat detektora ALICE z detektorem PHOS [19].

Monokryształ PbWO_4 zastosowany w detektorze PHOS jako materiał scyntylacyjny przedstawiono na rysunku 9.



Rys. 9. Pojedynczy monokryształ PbWO_4 zastosowany w detektorze PHOS [19].

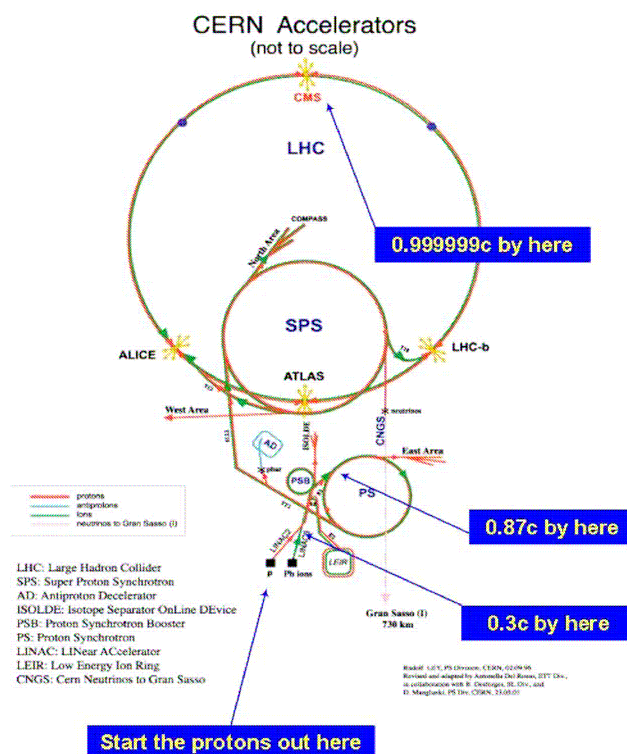
Monokryształy PbWO_4 zastosowano także w detektorze CMS, którego schemat przedstawiono na rysunku 10. W tym detektorze zastosowano prawie 80 000 monokryształów PbWO_4 [20].



Rys. 10. Schemat detektora CMS [20].

LHC został zbudowany do zderzania dwóch krążących w nim w różnych kierunkach wiązek protonów lub ciężkich jonów. Energie zderzeń typu proton-proton mają osiągnąć poziom 14 TeV w środku masy na parę protonów. LHC jest w stanie pracować bez przerwy przez długi czas, utrzymując wiązki cząstek przy wysokich energiach przez 10 do 20 godzin. W ciągu dziesięciu godzin rozpędzone cząstki okrążają zderzacz 400 000 000 razy. Do zderzeń dochodzi w czterech detektorach na obwodzie LHC: ALICE, ATLAS, LHCb i CMS. ALICE jest największym eksperymentem poświęconym badaniom oddziaływania jonów w warunkach wysokiej gęstości energii. Jest prowadzony w akceleratorze LHC. Jego celem jest obserwacja zderzeń ciężkich jonów, przy dużo większych energiach niż w innych tego typu eksperymentach.

Spektrometr PHOS jest zaprojektowany do badania fotonów powstałych w wyniku zderzeń cząstek w LHC. Składa się z 17920 kryształów scyntylacyjnych PWO, każdy o rozmiarach 22 x 22 x 180 mm, a jego całkowita powierzchnia wynosi 8 m². Całkowita waga kryształów wynosi 12,5t. PHOS pracuje w temperaturze $T = -25^{\circ}\text{C}$. Jest to spektrometr elektromagnetyczny posiadający wysoką rozdzielczość. Ma on za zadanie obserwację bezpośrednich fotonów o małych pędach poprzecznych. Pomiar energii i położenia cząstek powstających przy oddziaływaniach przy bardzo wysokich energiach można mierzyć metodą pełnej absorpcji. Schemat układu przedstawiono na rysunku 11.



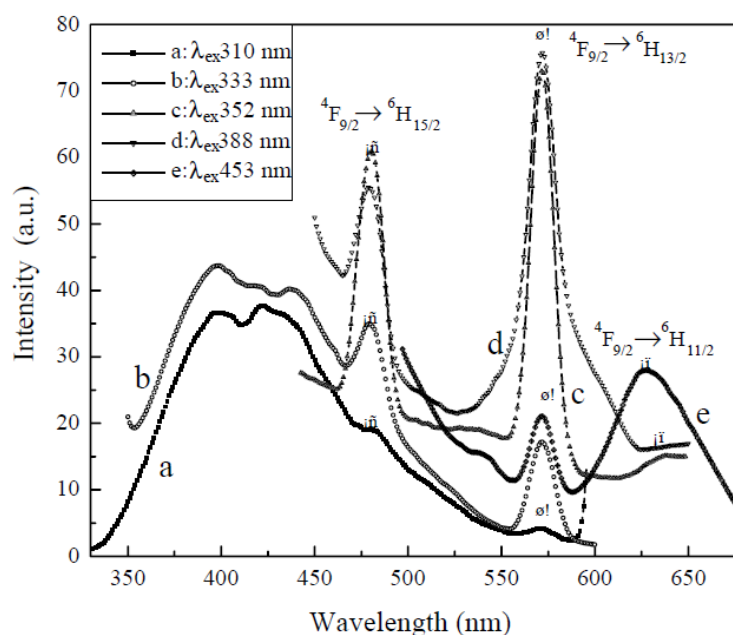
Rys. 11. Schemat układu akceleracyjnego LHC [19].

Wiązki cząstek są wstrzykiwane do akceleratorów liniowych LINIA C2 (przeznaczony dla protonów) i LINIA C3 (przeznaczony dla jonów ołowiu), w których rozpędzane są do prędkości równej $0,3c$ (c - prędkość światła w próżni). Kolejnym etapem jest wstrzyknięcie wiązki do boostera PSB (*Proton Synchrotron Booster*), a po rozpędzeniu się wiązka trafia do PS (*Proton Synchrotron*), w którym rozpędzana jest do prędkości $0,87c$. Następnie trafia ona do SPS, gdzie osiąga energię 450 GeV. Ostatnim etapem jest wstrzyknięcie wiązki do LHC, gdzie energia dochodzi do 7 TeV. Wiazka rozdziela się na dwie przeciwbieżne wiązki, które zderzają się w czterech systemach detektorowych wokół LHC: w ALICE, ATLAS, CMS i LHCb [19].

2.2. Monokryształy PbWO_4 domieszkowane jonami lantanowców

Monokryształy PbWO_4 cieszą się dużym zainteresowaniem środowiska naukowego na całym świecie od czasu wykorzystania ich w Wielkim Zderzaczu Hadronów w CERN. Zainteresowanie to jest związane z ich wyjątkowymi właściwościami jak wysoka stabilność chemiczna, współczynnik załamania światła, wysoka gęstość, szybki czas zaniku emisji oraz dobrze poznane metody otrzymywania dużych kryształów. PWO są wrażliwe strukturalnie, a ich właściwości luminescencyjne są wynikiem aktywowania tych kryształów różnymi atomami domieszkowymi [21]. W roku 1997 Kobayashi i współpracownicy wykazali, że domieszkowanie monokryształów PWO jonami La^{3+} poprawia transmisję promieniowania w zakresie krótkich fal [22]. Od tego momentu aktywowano kryształy PWO różnymi domieszkami, szczególnie trójwartościowymi jonami pierwiastków ziem rzadkich, jak Gd^{3+} , Y^{3+} , czy Yb^{3+} , koncentrując się na poprawie ich właściwości scyntylacyjnych i optycznych. Lantanowce należą do pierwiastków f-elektronowych i wykazują intensywną luminescencję. Spodziewano się zatem pojawienia różnych przejść promienistych oraz procesów przekazywania energii pomiędzy poziomami 4f a matrycą monokryształu wolframanu ołowiu. PWO domieszkowane trójwartościowymi jonami lantanowców takich jak Yb^{3+} , Er^{3+} lub Nd^{3+} mogą wykazywać intensywną luminescencję i interesujące właściwości optyczne. Pierwiastki ziem rzadkich wprowadzone do kryształów PWO mogą podstawiać Pb^{2+} i wywoływać wzrost dodatniego ładunku, który może zostać skompensowany przez V_{Pb} (wakanse Pb) prowadzące do powstania złożonych defektów $[2(\text{RE}^{3+}_{\text{Pb}}) \bullet - V''_{\text{Pb}}]$ [23].

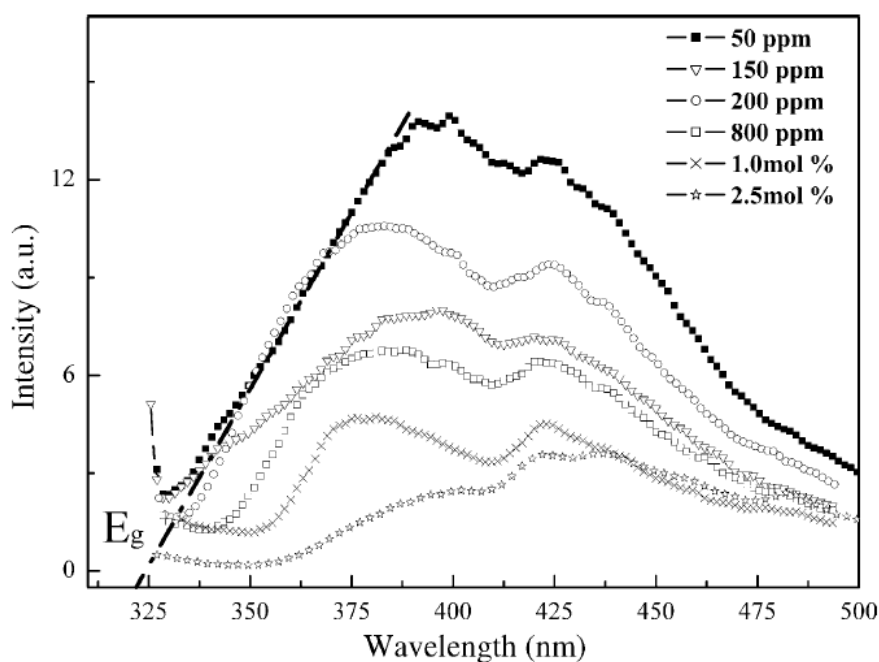
Y. Huang i inni badali luminescencję, widma wzbudzenia, krzywe zaniku luminescencji oraz mechanizm przekazywania energii między jonami Dy^{3+} a matrycą PbWO_4 . Monokryształy otrzymano metodą Bridgmana [5]. Na rysunku 12 przedstawiono widmo emisji kryształu PbWO_4 domieszkowanego jonami dysprozu. Przy wzbudzeniu linią 313 nm na widmie jest widoczne szerokie pasmo pochodzące od matrycy (350-550 nm) oraz wąskie pasma przy 480 nm związane z przejściem $^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{15/2}$ i 575 nm ($^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{13/2}$) pochodzące od jonów Dy^{3+} . Przy wzbudzeniu linią 333 nm w zakresie UV, pasma przy 480 i 575 nm stają się bardziej intensywne.



Rys. 12. Widmo emisji PWO domieszkowanego jonami dysprozu dla różnych długości fali wzbudzenia [5].

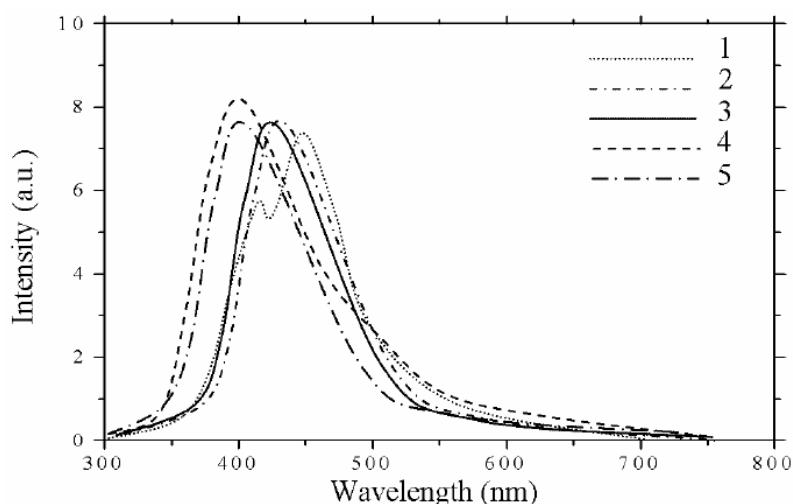
Przy wzbudzeniu linią o długości 352 nm obserwuje się jedynie luminescencję pochodzącą od jonów Dy^{3+} , nie obserwuje natomiast emisji związanej z matrycą PbWO_4 [5].

Autorzy pracy [21] badali wpływ stężenia jonów lantanu La^{3+} na widma wzbudzenia i emisji monokryształów PbWO_4 otrzymanych metodą Czochralskiego. Na widmie wzbudzenia pasmo przy 310 nm przesuwają się w kierunku krótszych fal, jego intensywność maleje i prawie zanika przy stężeniu La^{3+} wynoszącym 5% mol. Oznacza to że ciężkie jony La^{3+} anihilują defekty wewnętrzne matrycy oraz intensywnie zmniejszają intensywność luminescencji [21]. Ze wzrostem stężenia La^{3+} (Rys. 13) pasma emisyjne przesuwają się w kierunku niższej energii (większych długości fal). Pasma luminescencji w obszarze wysokoenergetycznym słabnie i zanika całkowicie przy dużym stężeniu domieszki La^{3+} (5 %mol) [21]. Jest to związane ze stężeniowym wygaszaniem luminescencji.



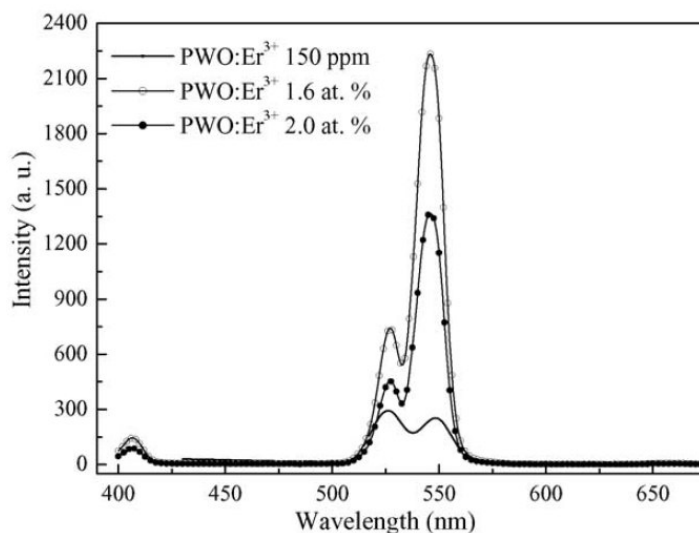
Rys. 13. Widma emisji niedomieszkowanego monokryształu PbWO_4 oraz domieszkowanego jonami lantanu, przy wzbudzeniu promieniowaniem UV o długości fali 310 nm w temperaturze pokojowej [21].

Prowadzono także badania wpływu innych lantanowców takich jak terb, gadolin, itr oraz lantan na właściwości luminescencyjne monokryształów PbWO_4 . Stwierdzono, że dla próbki niedomieszkowanej można zaobserwować typowe pasmo emisyjne położone przy 410 nm. Dla próbek domieszkowanych trójwartościowymi jonami lantanowców przesuwa się ono w kierunku fal krótszych. Trójwartościowe jony lantanowców mogą prawdopodobnie zastępować ołów, zmniejszać wady w kryształach i jednocześnie wpływać na wzrost intensywności luminescencji monokryształów w zakresie niebieskim [1]. Na rysunku 14 przedstawiono widma emisyjne monokryształów PbWO_4 domieszkowanych jonami terbu, gadolinu, itru i lantanu.



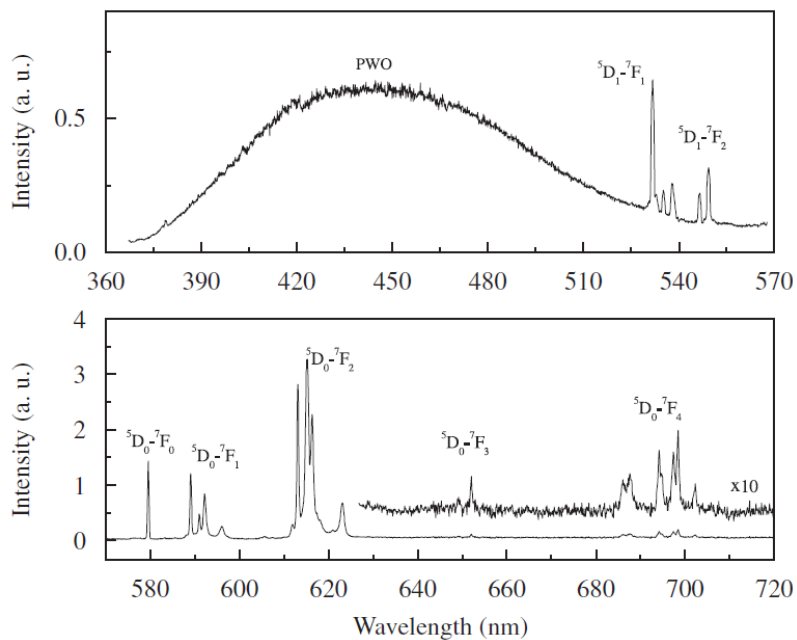
Rys. 14. Widma emisji dla 1) PWO niedomieszkowanego; 2) PWO: Tb; 3) PWO: Gd; 4) PWO: Y; 5) PWO: La [1].

Trójwartościowy jon erbu należy do najczęściej stosowanych jonów optycznie aktywnych w zakresie bliskiej podczerwieni. Posiada korzystny układ poziomów energetycznych. Dwa pasma absorpcyjne związane z przejściami $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ oraz $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ mogą być niezależnie i wydajnie pompowane laserem półprzewodnikowym wysokiej mocy. W porównaniu do innych kryształów domieszkowanych jonami lantanowców, w kryształach PWO domieszkowanych jonami Er^{3+} , atomy wolframu o większym ładunku elektrycznym i małym promieniu jonowym wykazują silną polaryzację, czego konsekwencją jest obniżenie symetrii i wzmocnienie rozszczepienia Starkowskiego jonów Er^{3+} w polu krystalicznym [24]. Rysunek 15 przedstawia luminescencję monokryształów $PbWO_4$ domieszkowanych jonami erbu o różnym stężeniu wyrażonym w ppm i procentach atomowych. Zarejestrowano zieloną emisję związaną z przejściem z poziomów $^4S_{3/2}$ i $^2H_{11/2}$ na stan podstawowy $^4I_{15/2}$. Intensywność luminescencji ściśle zależy od stężenia aktywatora (Er^{3+}); początkowo rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia, a następnie maleje przy przekroczeniu pewnej krytycznej wartości. Związane to jest ze stężeniowym wygaszaniem luminescencji. W tym przypadku wygaszanie luminescencji zaczyna się przy stężeniu aktywatora przekraczającym 1,6 % at. erbu [24].



Rys. 15. Luminescencja monokryształów PbWO_4 domieszkowanych jonami erbu przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 379 nm w temperaturze pokojowej [24].

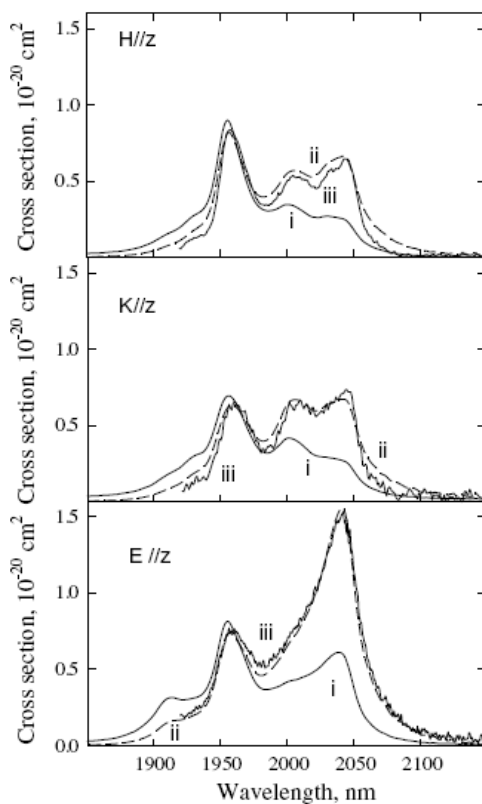
Autorzy pracy [25] badali luminescencję jonów europu w monokryształach PbWO_4 otrzymanych metodą Czochralskiego. Na rysunku 16 przedstawiono widmo luminescencji monokryształów PbWO_4 domieszkowanych jonami europu przy wzbudzeniu linią 355 nm lasera impulsowego zarejestrowaną w temperaturze 10K.



Rys. 16. Widmo luminescencji monokryształu $\text{PbWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 0,01% przy wzbudzeniu linią 355 nm w temperaturze 10K [25].

Na widmie można zaobserwować szerokie pasmo luminescencji związanej z matrycą (PWO) oraz wąskie linie emisyjne związane z przejściami 5D_0 - $^7F_{0,1,2,3,4}$ oraz 5D_1 - $^7F_{1,2}$ jonów Eu^{3+} . Najbardziej intensywne pasmo związane jest z przejściem 5D_0 - 7F_2 [25].

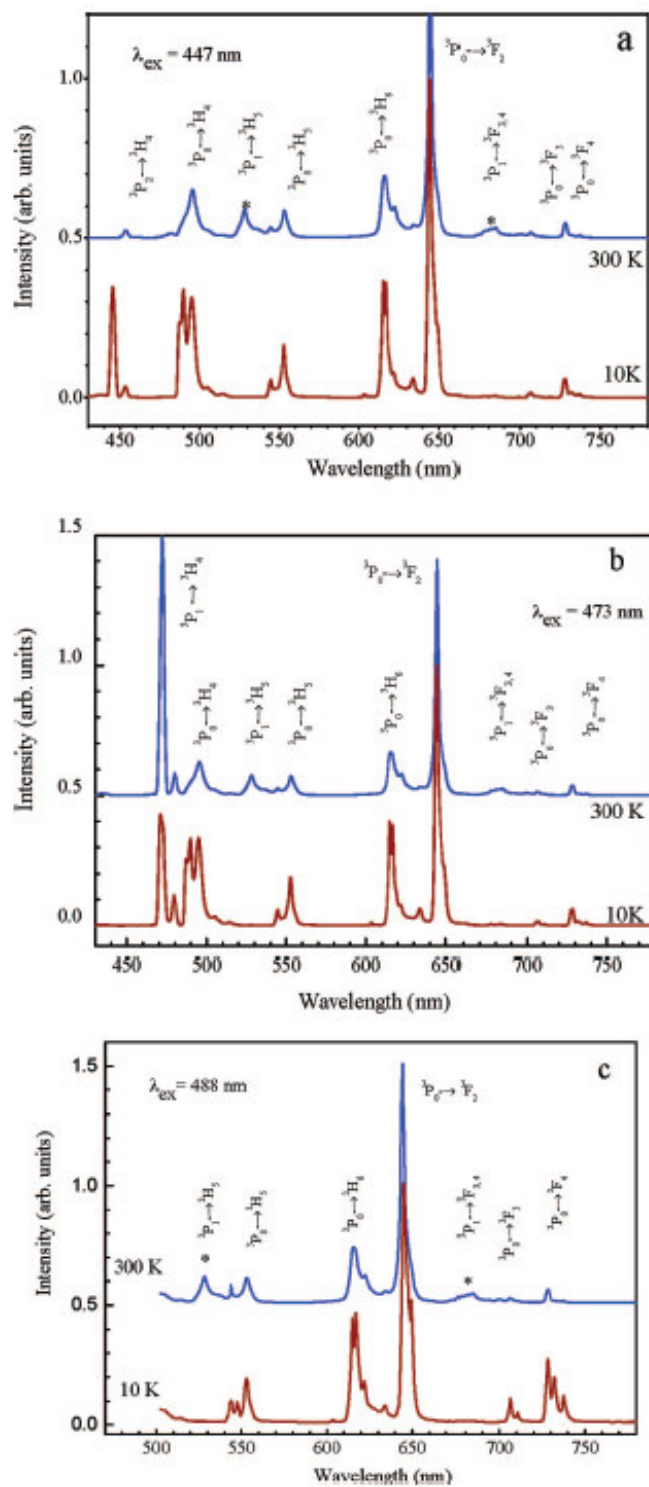
Wyhodowano także monokryształy $PbWO_4$ domieszkowane pojedynczo jonami Ho^{3+} oraz zbadano ich właściwości optyczne (Rys. 17). Kryształy $PbWO_4:Ho^{3+}$ wykazują luminescencję w zakresie bliskiej podczerwieni przy około 2000 nm związaną z przejściem 5I_7 - 5I_8 jonów Ho^{3+} . Szereg korzystnych parametrów spektroskopowych takich jak długi czas życia górnego poziomu 5I_7 (5 ms) oraz duży przekrój czynny na emisję przejścia 5I_7 - 5I_8 jonów Ho^{3+} ($\sigma_{em} = 0.9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ przy długości fali 2045 nm dla kryształów $PbWO_4$ o polaryzacji $E \parallel z$) potwierdza ich przydatność jako ośrodków laserowych emitujących promieniowanie w zakresie bliskiej podczerwieni przy około 2000 nm [10].



Rys. 17. Widma luminescencji (ii) w zakresie bliskiej podczerwieni przy około 2000 nm związane z przejściem 5I_7 - 5I_8 jonów Ho^{3+} w kryształach $PbWO_4$ [10]. Na rysunku przedstawiono również widma absorpcyjne (i).

Trójwartościowy jon Pr^{3+} o konfiguracji elektronowej $4f^2$ jest także bardzo atrakcyjnym aktywatorem laserowym dającym emisję wymuszoną (SE) w szerokim zakresie spektralnym. Monokryształy domieszkowane jonami prazeodymu mogą wykazywać emisję w zakresie pomarańczowym, czerwonym oraz w zakresie bliskiej podczerwieni. W temperaturze pokojowej przy wzbudzeniu lampą ksenonową. Prowadzono badania dotyczące luminescencji monokryształów domieszkowanych jonami prazeodymu, emisji przy wzbudzeniu w ultrafiolecie lub przy wzbudzeniu promieniowaniem rentgenowskim, wydajności procesu transferu energii od matrycy PbWO_4 do jonów Pr^{3+} [26]. Emisja spontaniczna przy $1,34 \mu\text{m}$ związana z przejściem $^1\text{G}_4\text{-}^3\text{H}_5$ jest intensywnie wykorzystywana w laserach włóknowych domieszkowanych prazeodymem oraz wzmacniaczach optycznych. Emisja przy długości fali $3,6 \mu\text{m}$ związana z przejściem $^1\text{G}_4\text{-}^3\text{F}_4$ jest dobrze znana jako emisja laserowa w różnych laserach krystalicznych pompowanych lampą ksenonową.

Podczas wzbudzenia poziomów $^3\text{P}_2$, $^3\text{P}_1$ lub $^3\text{P}_0$ jonów prazeodymu obserwuje się pasma emisyjne pochodzące głównie od przejść z poziomu $^3\text{P}_0$ na poziomy niżej leżące. Z poziomu $^3\text{P}_0$ następują przejścia promieniste z typową w kryształach PbWO_4 emisją zielono-niebieską. Przy wzbudzeniu poziomów $^3\text{P}_2$, $^3\text{P}_1$ i $^3\text{P}_0$ kryształy domieszkowane jonami prazeodymu wykazują głównie emisję z poziomu $^3\text{P}_0$ [26]. Widmo luminescencji monokryształu PbWO_4 domieszkowanego jonami Pr^{3+} zarejestrowano przy wzbudzeniu: linią (a) 447 nm; (b) 473 nm; (c) 488 nm w temperaturze 10 i 300K. Widmo luminescencji monokryształu PbWO_4 domieszkowanego jonami prazeodymu przedstawiono na rysunku 18 [26].



Rys. 18. Widmo luminescencji monokryształu PbWO_4 domieszkowanego jonami Pr^{3+} przy wzbudzeniu: (a) 447 nm; (b) 473 nm; (c) 488 nm w temperaturze 10 i 300K [26].

2.3. Mikro-/nanokryształy PbWO_4 domieszkowane jonami lantanowców

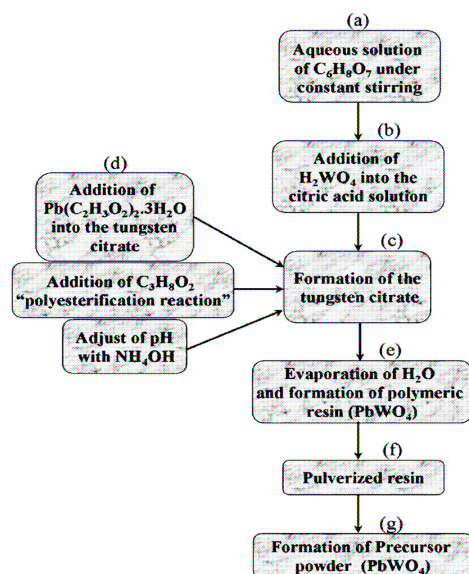
W poprzednich rozdziałach omówiono monokryształy PbWO_4 otrzymywane głównie metodą Bridgmana lub Czochralskiego. Są to metody wymagające bardzo wysokich temperatur oraz ściśle kontrolowanych warunków reakcji w fazie stałej oraz wzrostu kryształu ze stopu. Innymi metodami otrzymywania kryształów PWO są tak zwane zaawansowane, mokre metody chemiczne. W przypadku nanokryształów nieorganicznych niezwykle istotny wpływ na ich właściwości optyczne, elektryczne oraz wiele innych wywierają takie czynniki jak wielkość, kształt oraz rozkład wielkości cząstek. W ostatnich latach znaczącą rolę w syntezie chemicznej oraz modyfikacji materiałów zarówno organicznych jak i nieorganicznych zaczęły odgrywać metody ultradźwiękowe. Poddanie cieczy działaniu ultradźwięków o wysokiej częstotliwości będące podstawą metod sonochemicznych, działaniu bardzo wysokich temperatur (powyżej 5000 K), ciśnienia (powyżej 20 MPa) oraz intensywnego chłodzenia (10^{10} K/s), prowadzi do otrzymywania materiałów o zupełnie nowej strukturze. Zwykle są to ciała stałe o średnicy cząstek mieszczącej się w granicach od 1 do 100 nm. Powierzchnia właściwa cząstek nanoproszków jest bardzo rozwinięta, co ma istotny wpływ na tendencję do aglomeracji. Jest ona szczególnie silna w przypadku niewielkich cząstek, co wynika z dużego udziału atomów powierzchniowych w stosunku do atomów objętościowych. W celu zapobiegania procesom aglomeracji należy utrzymywać odpowiednie pH, dzięki czemu na powierzchni cząstek wytwarzają się ładunki jednoimienne, które się wzajemnie odpychają, utrudniając tym samym ich aglomerację. Niewysycony charakter wiązań atomów powierzchniowych wpływa także na łatwość absorbowania substancji, celowo wprowadzonych do ich otoczenia, co daje możliwość funkcjonalizacji ich powierzchni i rozszerza możliwości ich zastosowania.

Do otrzymywania kryształów można również stosować metodę zol-żel, która polega na użyciu ciekłych reagentów zestalonych za pomocą odpowiednich związków organicznych w formę zolu, który jest następnie przeprowadzany w kserożel. W kolejnym kroku poddaje się go rozkładowi termicznemu w procesie spalania lub wygrzewając w piecach. Kształt i rozmiar ziaren otrzymanych tą metodą zależy od parametrów procesu. Jedną z modyfikacji metody zol-żel jest metoda Pechiniego. Metoda ta pozwala otrzymywać wiele różnych nanomateriałów. Znajduje ona zastosowanie w przypadku związków metali, których nie można otrzymać za pomocą metod tradycyjnych, co wynika z niekorzystnego przesunięcia równowagi hydrolizy

w stronę produktów niezdysocjowanych. Głównymi substratami są nieorganiczne sole rozpuszczalne w wodzie, kwas cytrynowy oraz glikol etylenowy, których stosunek molowy lub wagowy do sumarycznej zawartości kationów metali pozwala w pewnym stopniu na kontrolę wielkości ziarna. Metoda Pechiniego polega na otrzymywaniu kompleksów metali alkalicznych, metali ziem alkalicznych, metali przejściowych oraz niemetalu na przykład z kwasem cytrynowym. W dalszym etapie stosowany jest polialkohol, w wyniku czego zostaje przeprowadzona reakcja poliestryfikacji (polimeryzacji). Tworzy się rozbudowana, przestrzenna sieć polimerowa. Następuje tzw. żelowanie mieszaniny. Żel jest suszony i poddawany wygrzewaniu w wysokich temperaturach. Następuje piroliza związków organicznych i powstają submikronowe proszki tlenkowe. Jedną z modyfikacji metody Pechiniego polegającą na eliminacji glikolu etylenowego z reakcji jest metoda cytrynianowa. W latach 80 ubiegłego wieku pojawiło się zainteresowanie metodą umożliwiającą otrzymanie krystalicznych nanocząstek tlenków metali mieszanych w niskich temperaturach, zwaną reakcją Bradley'a, przebiegającą z pominięciem istotnego etapu formowania zolu w żel, co niestety nie pozwala na kontrolę kinetyki tych procesów. Stąd nie cieszyła się ona zbyt dużą popularnością [27]. Poniżej zaprezentowano wybrane metody otrzymywania mikro-/nanokryształów PbWO_4 .

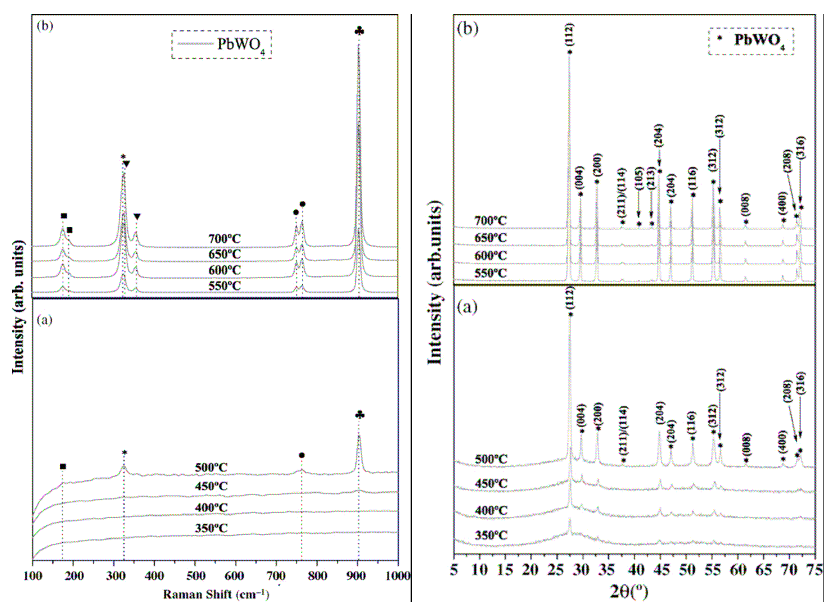
Metoda wieloetapowej polimeryzacji

Jedną z metod otrzymywania kryształów jest metoda wieloetapowej polimeryzacji. Pozwala ona otrzymać na przykład kryształy PbWO_4 . Podstawowymi surowcami wykorzystywanymi w tej metodzie są octan ołowiu, kwas wolframowy, glikol propylenowy oraz kwas cytrynowy. Pierwszym etapem jest rozpuszczenie kwasu cytrynowego w wodzie dejonizowanej w temperaturze 60°C . Następnie dodawany jest kwas wolframowy i całość jest mieszana przez 5 godzin w temperaturze 85°C . Po homogenizacji dodaje się octan ołowiu i miesza przez 2 godziny w temperaturze 85°C w celu uzyskania przezroczystego jednorodnego roztworu. Następnie dodaje się wodorotlenek amonu aż do uzyskania pH w przedziale 7-8. Tę procedurę stosuje się w celu uniknięcia wytrącania chemicznego cytrynianu ołowiu. Do tak przygotowanego roztworu dodaje się glikol polietylenowy. Spolimeryzowany roztwór jest powoli ogrzewany w celu umożliwienia odparowania wody i utworzenia żywicy polimerowej, którą się ogrzewa w tradycyjnym piecu przez 2 godziny w temperaturze 300°C . W ten sposób otrzymano kryształy PbWO_4 , które poddano analizie spektroskopowej [8]. Na rysunku 19 przedstawiono schemat przebiegu procesu polimeryzacji.



Rys. 19. Schemat procesu polimeryzacji [8].

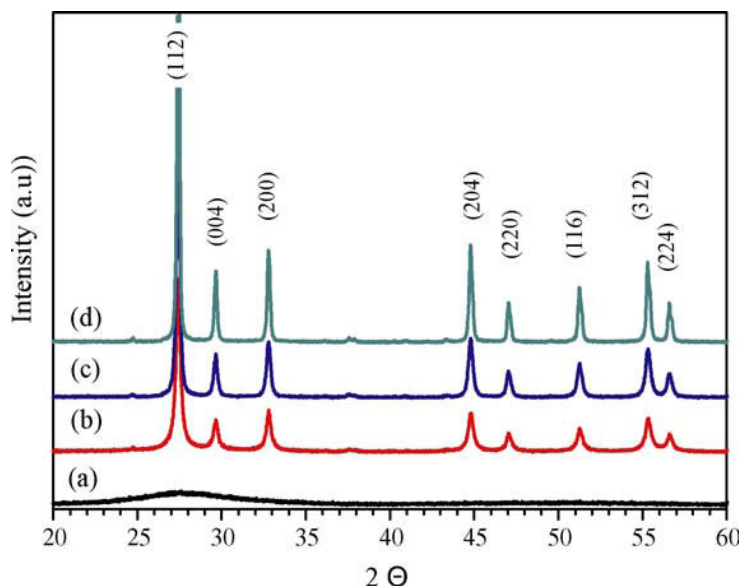
W celu potwierdzenia obecności kryształów PbWO_4 przeprowadzono badania przy użyciu rentgenowskiej analizy fazowej, po wygrzewaniu próbek w różnych temperaturach, która potwierdziła obecność fazy krystalicznej PbWO_4 [8]. Właściwości strukturalne wolframanu ołowiu PbWO_4 badano również przy użyciu spektroskopii Ramana. Dyfraktogramy XRD oraz widma Ramana przedstawiono na rysunku 20.



Rys. 20. Widma Ramana oraz dyfraktogramy XRD wykonane dla próbek [8].

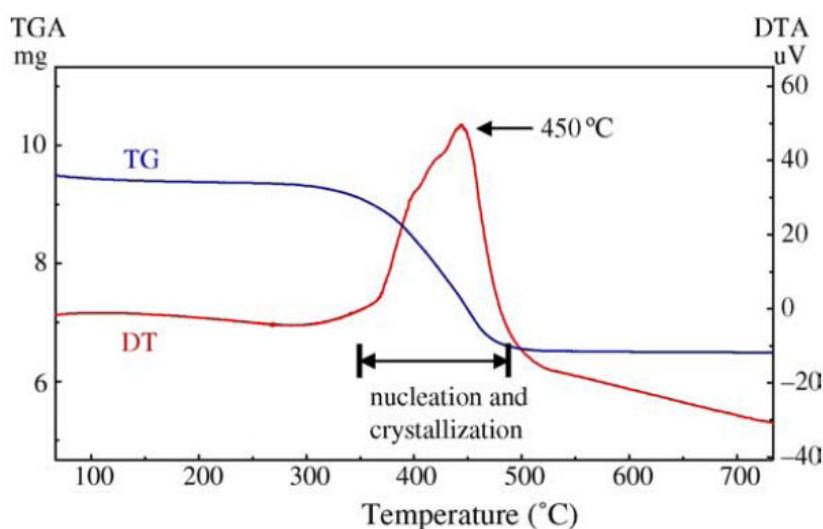
Metoda mikrofalowa

J.H. Ryu i inni otrzymali nanokrystaliczne proszki PbWO_4 za pomocą zmodyfikowanej metody Pechiniego [28]. Zastosowali w swoich badaniach syntezę mikrofalową. Zaletami metody mikrofalowej jest uzyskiwanie kryształów o małych rozmiarach, wysokiej czystości oraz skrócenie czasu reakcji. W metodzie tej używa się azotan ołowiu i wolframian amonu jako kationy metali, dejonizowaną wodę oraz kwas cytrynowy jako rozpuszczalnik i czynnik chelatujący. Pierwszym etapem tego procesu jest homogenizacja roztworu kwasu cytrynowego, następnie dodawany jest azotan ołowiu i wolframian amonu. Wszystkie składniki miesza się w czasie 1 godziny w temperaturze 100°C . Tak przygotowany roztwór poddaje się następnie działaniu promieniowania mikrofalowego o mocy 1200 W [28]. Ze względu na szybki czas nagrzewania do temperatury, w której zachodzą procesy krystalizacji i krótki czas krystalizacji (1–2 rzędów szybsza kinetyka w porównaniu do konwencjonalnej techniki hydrotermalnej), otrzymuje się materiały drobnokrystaliczne o bardzo wąskich rozkładach wielkości cząstek, kontrolowanym rozmiarze kryształów i morfologii. W metodzie tej wykorzystuje się reaktor mikrofalowy o specjalnej konstrukcji. Źródłem mikrofal jest falowód umieszczony poza strefą reakcyjną. Na rysunku 21 przedstawiono dyfraktogramy potwierdzające obecność kryształów PbWO_4 otrzymanych metodą mikrofalową [28].



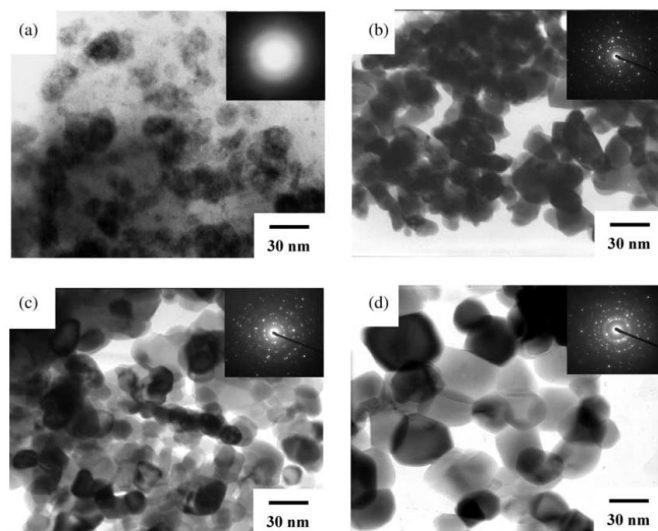
Rys. 21. Dyfraktogramy XRD zarejestrowane dla proszku nanokrystalicznej fazy PbWO_4 poddanej obróbce cieplnej w temperaturach (a) 300, (b) 400, (c) 500, (d) 600°C w czasie 3 h [28].

Otrzymane próbki poddano wygrzewaniu w różnych temperaturach w zakresie od 300 do 600°C, a następnie badaniom przy użyciu rentgenowskiej analizy fazowej. Na podstawie dyfraktogramów można wnioskować, że optymalna temperatura krystalizacji PbWO_4 wynosi 500°C. Próbki zostały następnie poddane badaniom z zastosowaniem mikroskopii elektronowej transmisyjnej TEM. Na ich podstawie stwierdzono, że kryształy otrzymane w temperaturze 500°C mają pożądany kulisty kształt i rozmiar mieszczący się w granicach od 18-29 nm [28]. Analiza dyfraktogramów wskazuje również, że proszki PbWO_4 wygrzewane w temperaturze 300°C były amorficzne. Faza krystaliczna pojawiła się po wygrzewaniu w temperaturze 400°C. Intensywność procesu krystalizacji PbWO_4 wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Na rysunku 22 przedstawiono wyniki analizy termicznej TGA-DTA [28].



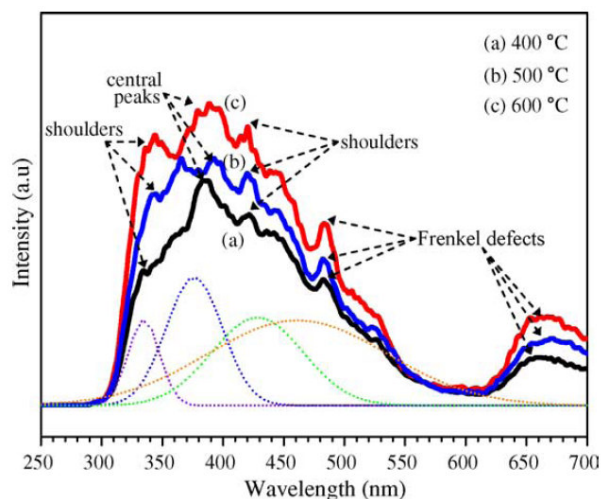
Rys. 22. Krzywe analizy termicznej TGA-DTA proszków [28].

Z analizy wynika, że utrata masy występuje wraz ze wzrostem temperatury do 490°C. Następnie masa pozostaje stała co oznacza, że wszystkie materiały organiczne, które zawierał prekursor, uległy rozkładowi poniżej temperatury 490°C. Wzrost krzywej DT od 350°C odpowiada początkowi rozpadu prekursora i powstaniu nanokrystalicznego PbWO_4 . Wyniki TGA-DTA i XRD wykazują, że krystalizacja prekursora PbWO_4 zostaje całkowicie ukończona w temperaturze 500°C. Powyższa temperatura jest znacznie niższa, niż w konwencjonalnych metodach [28]. Rysunek 23 przedstawia zdjęcie kryształów PbWO_4 wykonane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego.



Rys. 23. Zdjęcie TEM nanokryształów PbWO_4 poddanych obróbce cieplnej przeprowadzonej w czasie 3 godzin w temperaturze: (a) 300°C , (b) 400°C , (c) 500°C , (d) 600°C [28].

Na rysunku (a) przedstawiono amorficzny produkt otrzymany w wyniku obróbki cieplnej w temperaturze 300°C . Rozmiary kryształitów stopniowo zwiększają się ze wzrostem temperatury obróbki cieplnej. Nanokryształy PbWO_4 po obróbce cieplnej w temperaturze 400°C (b) charakteryzują się złożoną budową. Proszki otrzymane w temperaturze 500 i 600°C są bardziej jednorodne. Dla otrzymanych nanomateriałów zarejestrowano widma emisyjne, które przedstawiono na rysunku 24 [28].



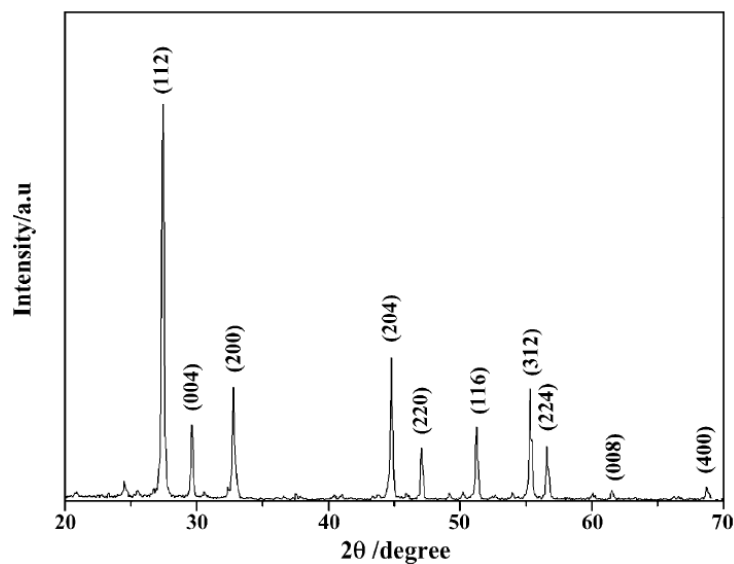
Rys. 24. Widma emisji nanokryształicznego PbWO_4 . Proszki po obróbce cieplnej w ciągu 3 godzin w temperaturze: (a) 400°C , (b) 500°C , (c) 600°C [28].

Przy zastosowanej długości fali wzbudzenia 240 nm, proszki wykazały szerokie pasmo luminescencji w zakresie niebieskim. Pomimo różnic w kształcie widm dla różnych temperatur można zauważyć cechy wspólne. Zaobserwowano głównie emisję w zakresie niebieskim oraz słabe pasma zielone i czerwone. Ich obecność może być spowodowana istnieniem defektów strukturalnych w warstwach powierzchniowych. Widma luminescencji miały swoje maksima w podobnej pozycji, jednak intensywność luminescencji próbek (b) i (c) była większa, niż w próbce (a). Wyniki te wskazują na znaczną zależność intensywności luminescencji od morfologii, krystaliczności oraz rozmiarów nanoproszków PbWO_4 .

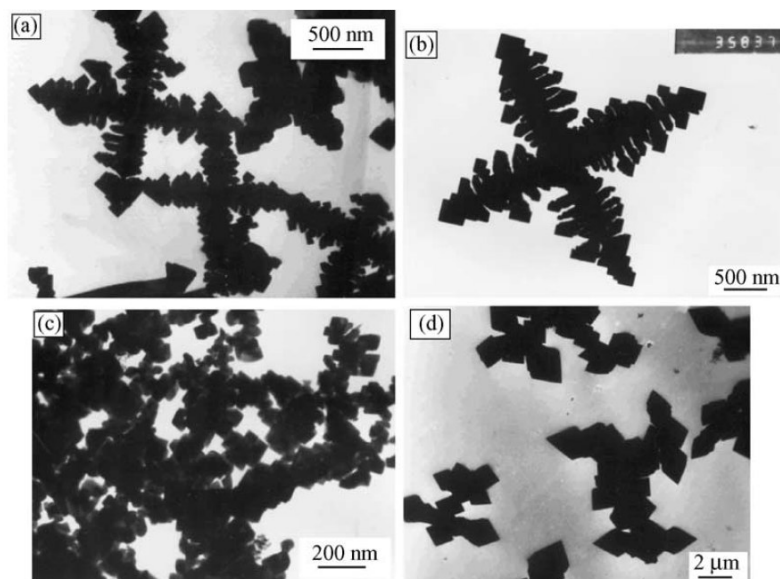
Metoda chemiczna z użyciem środka powierzchniowo czynnego

G. Zhou i współpracownicy [29] przedstawili metodę otrzymywania nanokryształów PbWO_4 z wykorzystaniem surfaktantu CTAB. Jako surowce wyjściowe zostały wykorzystane $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Wszystkie roztwory wykonano stosując wodę destylowaną jako rozpuszczalnik. 50 ml 0,2M roztworu Na_2WO_4 i 100 ml roztworu CTAB (1,09 g/100 ml) zmieszano w kolbie. Mieszano energicznie przez 2 godziny utrzymując roztwór w temperaturze 60°C. Następnie dodano kroplami 50 ml 0,2M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ stale mieszając. Podczas dodawania azotanu(V) ołowiu(II) powstał biały osad. Mieszaninę mieszano przez kolejne 2 godziny w temperaturze 60°C. Wytrącony osad oddzielono, dokładnie przemyto wodą destylowaną i etanolem, aby usunąć pozostałości CTAB. Następnie osad suszono w piecu w temperaturze 150°C przez 2 godziny. Rysunek 25 przedstawia wyniki analizy rentgenowskiej otrzymanego produktu. Linie dyfrakcyjne zgadzają się z danymi literaturowymi dla tetragonalnej struktury PbWO_4 [29]. Zdjęcia wykonane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego przedstawiono na rysunku 26. Otrzymany wolframian ołowiu PbWO_4 ma strukturę dendrytyczną.

Na rysunku 26 (c) przedstawiono nanocząstki otrzymane bez użycia surfaktantu. W produkcie nie ma dendrytów. Można stąd wnioskować, że CTAB ma istotny wpływ na strukturę otrzymanych produktów. Z drugiej strony jednak, przy zmianie temperatury z 60°C na 30°C i przy użyciu środka powierzchniowo czynnego także nie otrzymano dendrytów. Zarówno obecność surfaktantu jak i temperatura, w jakiej odbywa się reakcja mają znaczący wpływ na otrzymane nanocząstki PbWO_4 .

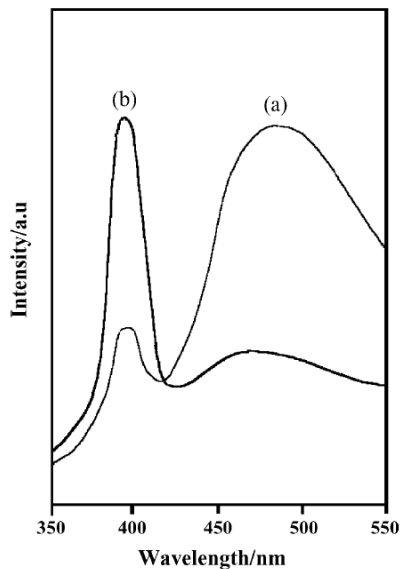


Rys. 25. Dyfraktogram XRD nanostruktury dendrytycznej PbWO_4 [29].



Rys. 26. Zdjęcia TEM: (a) typowe dendryty PbWO_4 otrzymane z zastosowaniem CTAB w 60°C ; (b) pojedynczy dendryt PbWO_4 ; (c) nanocząsteczki PbWO_4 otrzymane bez użycia CTAB w 60°C ; (d) PbWO_4 otrzymane w obecności CTAB w 30°C [29].

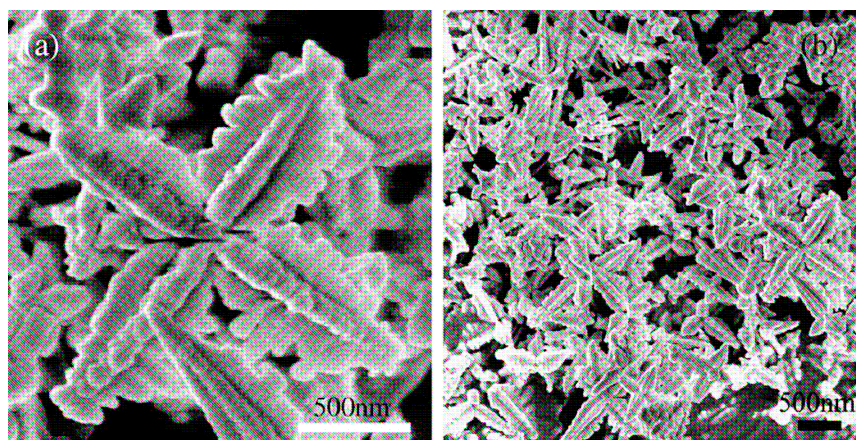
Na rysunku 27 przedstawiono widmo luminescencji zarejestrowane dla nanokryształów PbWO_4 [29]. Intensywne niebieskie pasmo dla cząstek dendrytycznych może świadczyć o bardziej regularnej strukturze ich sieci krystalicznej.



Rys. 27. Widma emisji ($\lambda_{\text{ex}} = 300,6\text{nm}$): (a) nanocząsteczki PbWO_4 otrzymane bez użycia CTAB w 60°C ; (b) PbWO_4 otrzymane w obecności CTAB w 60°C [29].

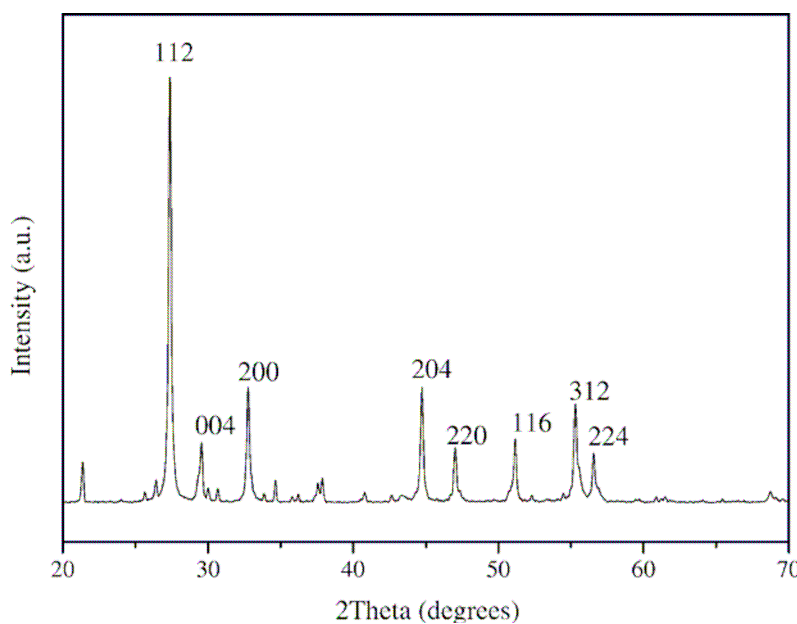
Metoda mikroemulsji

W metodzie mikroemulsji wykorzystuje się bromek cetylotrimetyloamoniowy, który rozpuszcza się w cykloheksanie i N-heksanolu. Następnie dodawane są odpowiednie ilości wolframianu sodu i octanu ołowiu. Rozpuszczone substancje są mieszane przez 30 minut. Mieszaninę umieszcza się w teflonowym autoklawie, w czasie 20 godzin w temperaturze 120°C , a następnie pozostawia do ochłodzenia do temperatury pokojowej. Powstający biały osad odsącza się, przemywa kilka razy wodą i etanolem, a następnie suszy w temperaturze 60°C w ciągu 6h. Otrzymany osad poddano analizie mikroskopowej za pomocą mikroskopu elektronowego skaningowego SEM. Można zaobserwować obecność kryształów PbWO_4 o kształcie dendrytycznym, przypominających wyglądem kwiaty. Na rysunku 28 przedstawiono zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu elektronowego skaningowego otrzymanych tą metodą kryształów [30].



Rys. 28. Zdjęcia kryształów PbWO_4 wykonane za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego SEM [30].

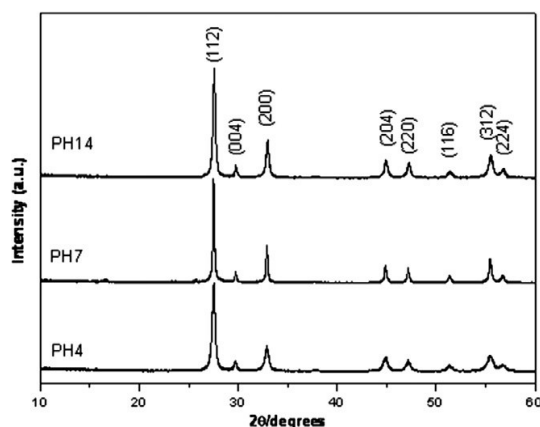
Otrzymaną próbkę poddano badaniom przy użyciu rentgenowskiej analizy fazowej w celu zweryfikowania otrzymanej fazy krystalicznej (Rys. 29). Badania potwierdziły obecność kryształów PbWO_4 [30].



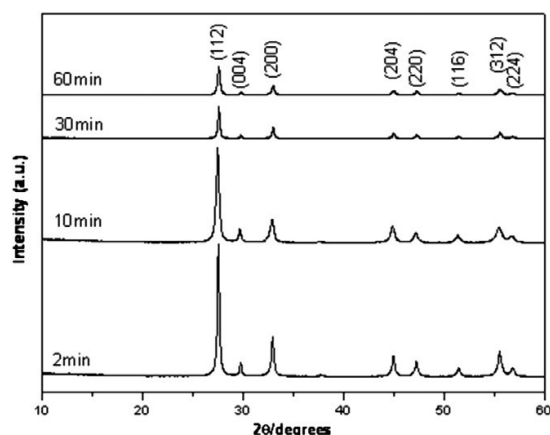
Rys. 29. Dyfraktogram XRD kryształów PbWO_4 [30].

Metoda sonochemiczna

W metodzie sonochemicznej jako substancje wyjściowe używa się szczawian potasu, wolframian sodu i azotan ołowiu. Substancje są rozpuszczane w wodzie destylowanej, a następnie poddaje się je działaniu ultradźwięków [31]. Otrzymano wolframian ołowiu PbWO_4 , który zweryfikowano za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej oraz analizy mikroskopowej. Badania dyfrakcyjne prowadzono dla próbek otrzymanych przy różnym pH: 4, 7, 14 (Rys. 30) oraz przy różnym czasie działania na próbkę ultradźwięków: 2, 10, 30, 60 minut (Rys. 31). Najkorzystniejsze wyniki osiągnięto dla próbki przy pH 14. Analizując obrazy mikroskopowe można stwierdzić, że długość czasu oddziaływania ultradźwięków ma duży wpływ na kształt i rozmiar otrzymanych kryształów PbWO_4 [31].

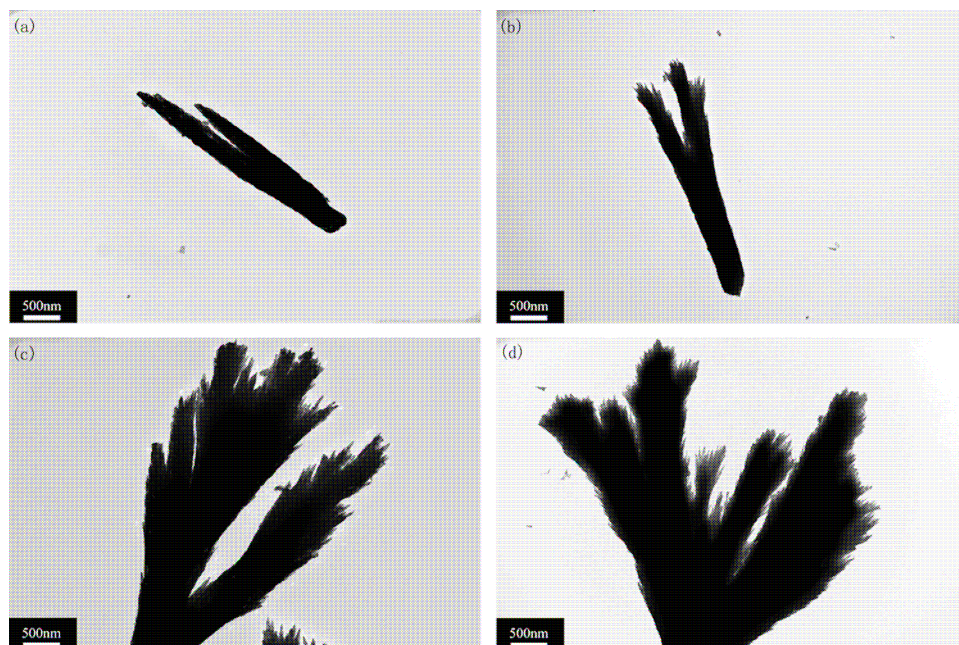


Rys. 30. Dyfraktogramy kryształów PbWO_4 otrzymanych metodą sonochemiczną [31].



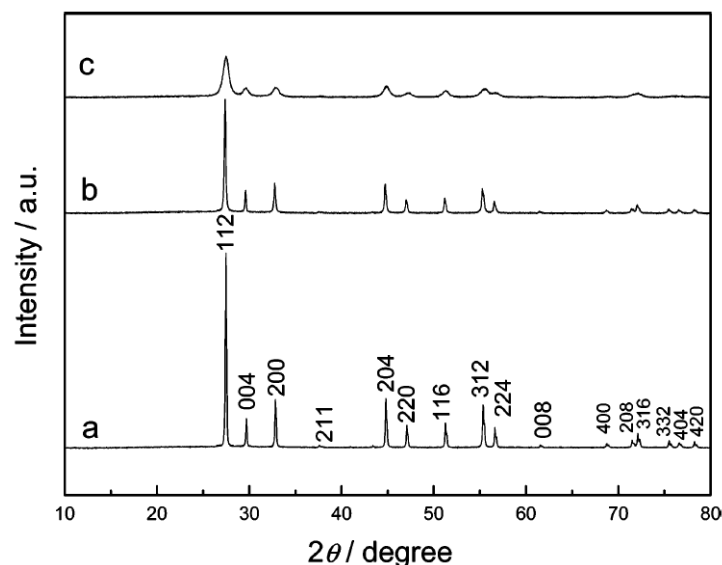
Rys. 31. Dyfraktogramy kryształów PbWO_4 otrzymanych przy pH 14, w czasie 2, 20, 30 i 60 minut [31].

Na rysunku 32 przedstawiono zdjęcia otrzymanych kryształów PbWO_4 wykonane za pomocą mikroskopu elektronowego transmisyjnego TEM [31].



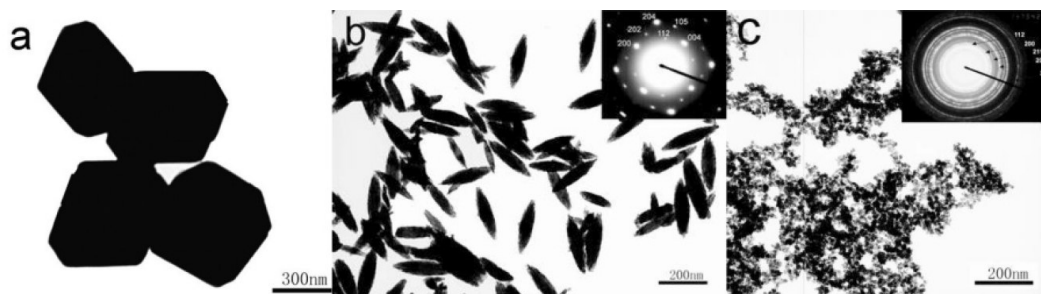
Rys. 32. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu elektronowego transmisyjnego (TEM) kryształów PbWO_4 zsyntezowanych metodą sonochemiczną przy pH 14 [31].

Jun Geng i współpracownicy [32] opisali możliwość otrzymania nanokryształów PbWO_4 metodą sonochemiczną. Wodny roztwór octanu ołowiu w obecności H_3NTA zmieszano z roztworem Na_2WO_4 w kolbie okrągłodennej o pojemności 150 ml tak, aby końcowe stężenia wynosiły: 20 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 40 mM H_3NTA , 20 mM Na_2WO_4 . W celu otrzymania określonej wartości pH zastosowano roztwór KOH . Całkowita objętość roztworu wynosiła 100 ml. Roztwór został wystawiony na działanie ultradźwięków o wysokiej intensywności przez 2 godziny. Sonda ultradźwiękowa była zanurzona bezpośrednio w roztworze reakcyjnym. Reakcja odbywała się w atmosferze powietrza. Na rysunku 33 przedstawiono dyfraktogramy XRD nanokryształów PbWO_4 otrzymanych przy różnych wartościach pH [32].



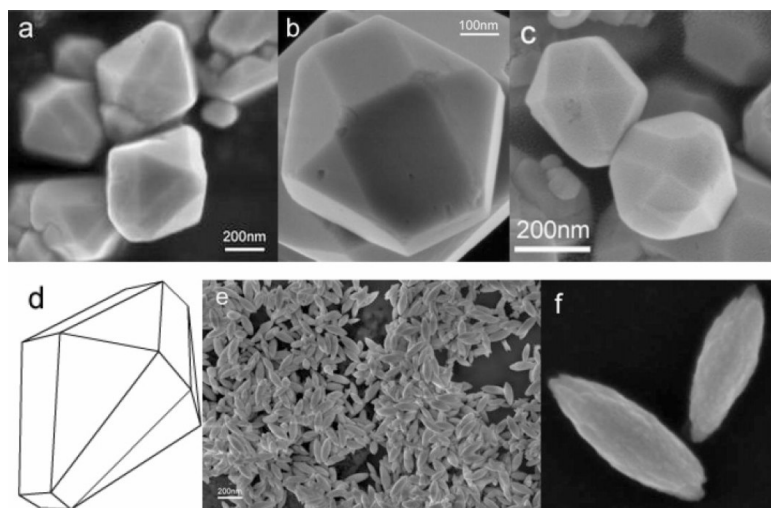
Rys. 33. Dyfraktogramy nanokryształów $PbWO_4$ otrzymanych przy różnym pH [32].

Uzyskane wyniki są zgodne z wartościami literaturowymi dla $PbWO_4$. Jednakże porównując dyfraktogramy dla trzech próbek wyraźnie widać, że względna intensywność linii dyfrakcyjnych jest różna, co wskazuje na różnice w krystaliczności produktów. Próbkę otrzymaną przy pH wynoszącym 9 lub 7 wykazują wyższy stopień krystaliczności niż próbka otrzymana przy pH równym 5. Znaczne poszerzenie linii dyfrakcyjnej widoczne na rysunku 33 (c) wskazuje na niewielkie rozmiary krystalitów. Zdjęcia próbek wykonane za pomocą elektronowego mikroskopu przedstawiono na rysunku 34 [32].



Rys. 34. Zdjęcia TEM próbek otrzymanych przy różnych wartościach pH wykonane za pomocą elektronowego mikroskopu transmisyjnego [32].

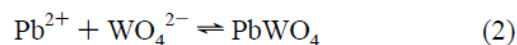
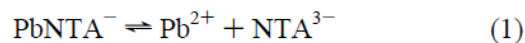
Na rysunku 34 (a) przedstawiono zdjęcie TEM nanokryształów PbWO_4 otrzymanych przy $\text{pH} = 9$. Kształtem przypominają wielościany. Budowa nanokryształów uległa zmianie w środowisku o odczynie obojętnym, choć pozostałe parametry eksperymentu nie zmieniły się. Otrzymane nanokryształy mają kształt wrzecionowaty. Przy $\text{pH} = 5$ otrzymano nanokryształy PbWO_4 o kształcie zbliżonym do kuli. Średnia wielkość cząstek wynosi 10 nm. Na rysunku 35 przedstawiono zdjęcia wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, na których widać wyraźne nierówności. Świadczy to o istnieniu wad sieci krystalicznej [32].



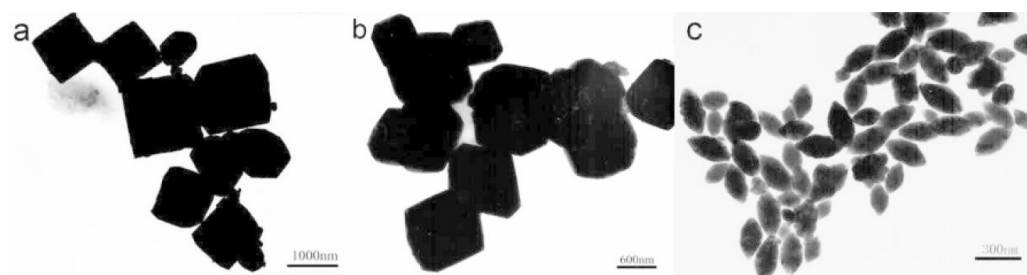
Rys. 35. Zdjęcie SEM próbek przygotowanych przy różnych wartościach pH [32].

Wartość pH układu reakcyjnego jest jednym z najważniejszych czynników. Optymalnym zakresem są tutaj wartości od 5 do 9. Przy pH wyższym niż 11, ze względu na wysokie stężenie jonów OH^- i silną zdolność kompleksowania ich przez jony ołowiu, powstają kompleksy $\text{Pb}(\text{OH})_x^{2-x}$. W tym przypadku nie można uzyskać nanokryształów PbWO_4 . Ze spadkiem wartości pH ich rozmiar maleje. Wpływ pH na morfologię można wyjaśnić w następujący sposób. Jeśli pH roztworu wynosi od 7 do 9 kwas nitrooctowy istnieje jako NTA^{3-} . Gdy wartość pH spada NTA^{3-} może częściowo łączyć się z jonami H^+ , co osłabia jego właściwości kompleksujące [32].

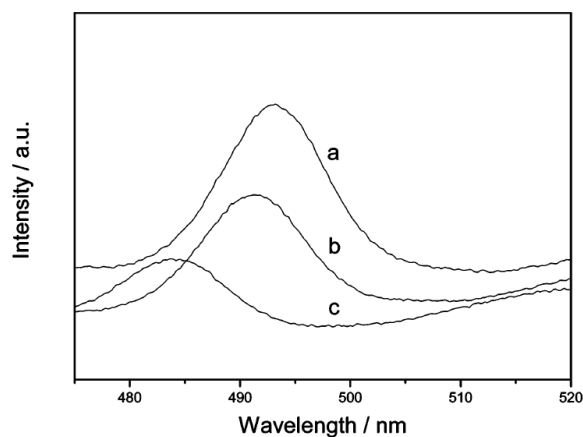
W metodzie sonochemicznej zastosowanie odczynnika kompleksującego jest bardzo istotnym czynnikiem. Mechanizm powstawania nanokryształów PbWO_4 jest prawdopodobnie związany z koordynacją jonów ołowiu i NTA^{3-} . Utworzony kompleks Pb-NTA ulega dysocjacji pod wpływem ultradźwięków. Tworzenie nanokryształów PbWO_4 w roztworze można podsumować w następujący sposób [32]:



Powstałe zarodki są niestabilne i mają tendencję do wzrostu ze względu na ich wysoki potencjał chemiczny. Oprócz wpływu pH zbadano również wpływ stężenia czynnika kompleksującego na morfologię nanokryształów. Na rysunku 36 przedstawiono zdjęcia wykonane za pomocą elektronowego mikroskopu transmisyjnego nanokryształów PbWO_4 otrzymanych przy $\text{pH} = 9$, w obecności różnych stężeń czynnika kompleksującego [32]. Wraz ze wzrostem stosunku NTA/Pb otrzymane nanokryształy są większe. Zarodkowanie staje się wolniejsze, a z zarodków powstają większe ziarna. Na rysunku 37 przedstawiono widma emisji nanokryształów PbWO_4 w zależności od ich morfologii. Wszystkie próbki wykazały typowe zielone pasma emisyjne w zakresie spektralnym 480-500 nm. Najsilniejsze pasmo luminescencji przypisano wielościanom, najsłabsze zaś strukturom kulistym [32].

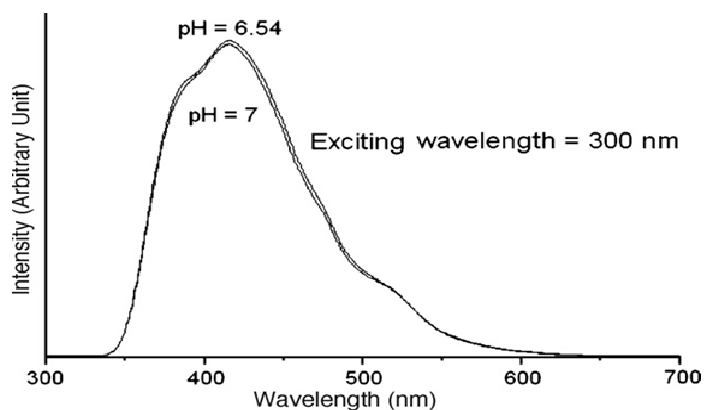


Rys. 36. Zdjęcia TEM nanokryształów przy różnym stężeniu NTA [32].



Rys. 37. Widma luminescencji nanokryształów PbWO_4 [32].

Zbliżone wyniki badań luminescencyjnych (Rys. 38) uzyskano dla kolejnych kryształów PbWO_4 zsyntezowanych metodą sonochemiczną przy różnym pH. Charakterystyczne pasmo luminescencji rozciągające się od zakresu niebieskiego do czerwonego odpowiada kryształom PbWO_4 . Szczegóły przedstawiono w pracy [33].



Rys. 38. Widma luminescencji dla kryształów PbWO_4 zsyntezowanych metodą sonochemiczną przy różnym pH [33].

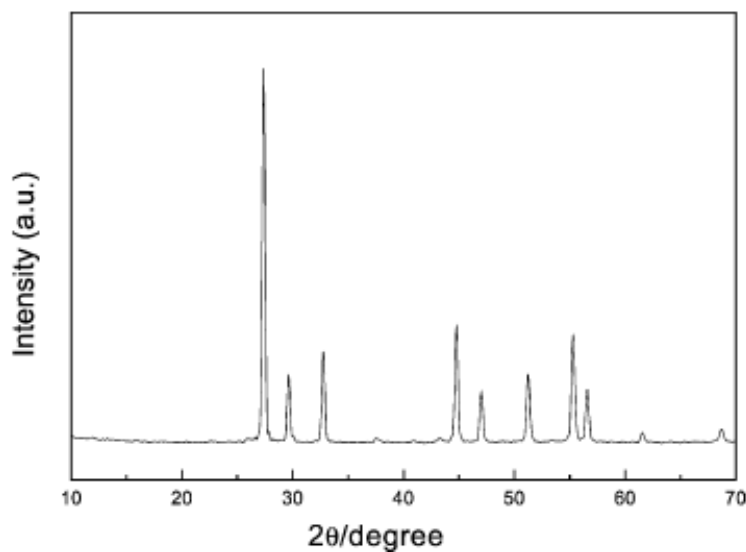
Metoda hydrotermalna

Kolejną metodą, którą z powodzeniem stosuje się do otrzymywania kryształów PbWO_4 , jest metoda hydrotermalna. Technika ta polega na wykorzystaniu jednorodnej, bądź heterogenicznej wodnej fazy reakcyjnej w relatywnie niskich temperaturach ($< 400^\circ\text{C}$) i przy zastosowaniu wysokich ciśnień ($> 100\text{ kPa}$) w celu krystalizacji materiału końcowego. W metodzie tej wyjściowymi substratami są: chlorek ołowiu, azotan ołowiu, wolframian sodu i etylenodiamina. Składniki miesza się i pozostawia w teflonowym autoklawie w ciągu 3-8 godzin w temperaturze $100\text{-}150^\circ\text{C}$. Teflon zapobiega korozijnemu działaniu reagentów. Następnie osad przemywany jest wodą destylowaną i etanolem. Tak otrzymany proszek poddany jest suszeniu w ciągu 4 godzin, w temperaturze 60°C . Największymi zaletami metod hydrotermalnych jest znacząco większy stopień dyfuzji substratów, szybkość zarodkowania i kinetyka krystalizacji faz. Niska temperatura prowadzenia procesu pozwala na uniknięcie wielu problemów związanych ze słabą kontrolą odpowiedniej stechiometrii układów ze względu na odparowywanie składników mieszaniny reakcyjnej (odparowywanie ołowiu w przypadku syntez związków zawierających ten pierwiastek), kontrola procesów zarodkowania, wzrostu i starzenia, które z kolei mają zdecydowany wpływ na rozmiar ziarna, morfologię i stopień agregacji ziaren [34].

W tabeli 2 przedstawiono reagenty i warunki syntezy w metodzie hydrotermalnej. Powstałe kryształy poddano weryfikacji z wykorzystaniem rentgenowskiej analizy fazowej (Rys. 39). Badania potwierdziły obecność kryształów PbWO_4 [34].

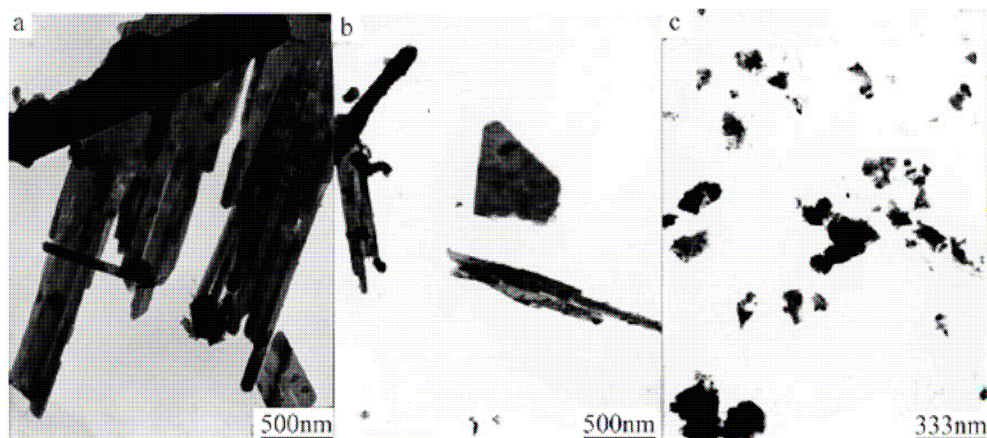
Tabela 2. Warunki syntezy hydrotermalnej [34].

| Próbka | Reagenty | Rozpuszczalnik | Kształt | Czas (h) | Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) |
|--------|--|----------------------|----------------|----------|------------------------------------|
| 1 | PbCl_2 Na_2WO_4 | H_2O | Pręty | 3-8 | 100 - 150 |
| 2 | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ Na_2WO_4 | H_2O | Pręty i płatki | 3-8 | 100 - 150 |
| 3 | PbCl_2 Na_2WO_4 | en | cząstki | 3-8 | 100 - 150 |

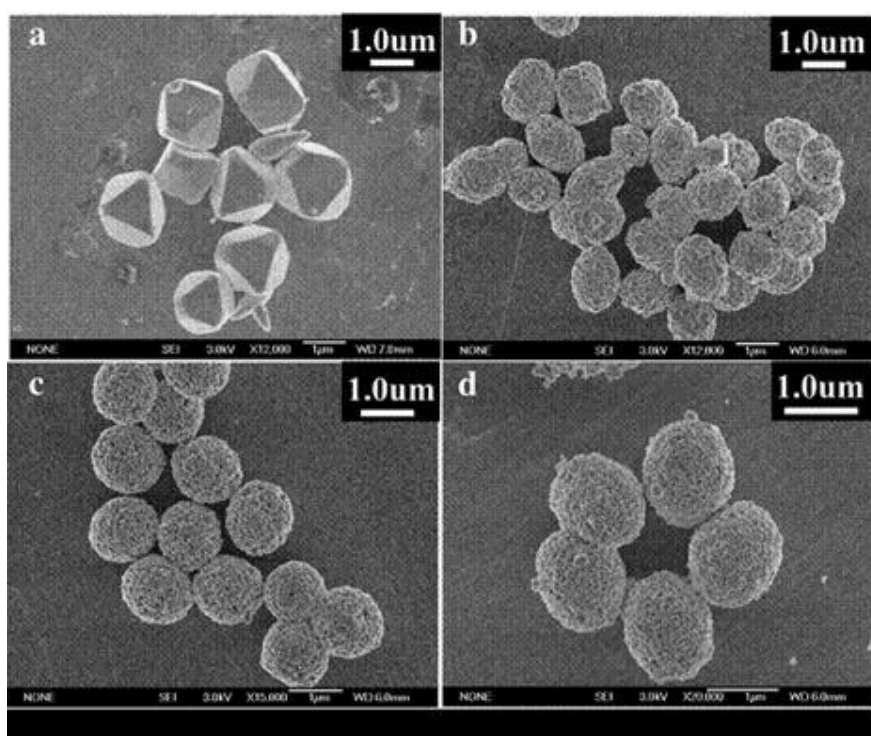


Rys. 39. Dyfraktogram dla kryształów otrzymanych metodą hydrotermalną [34].

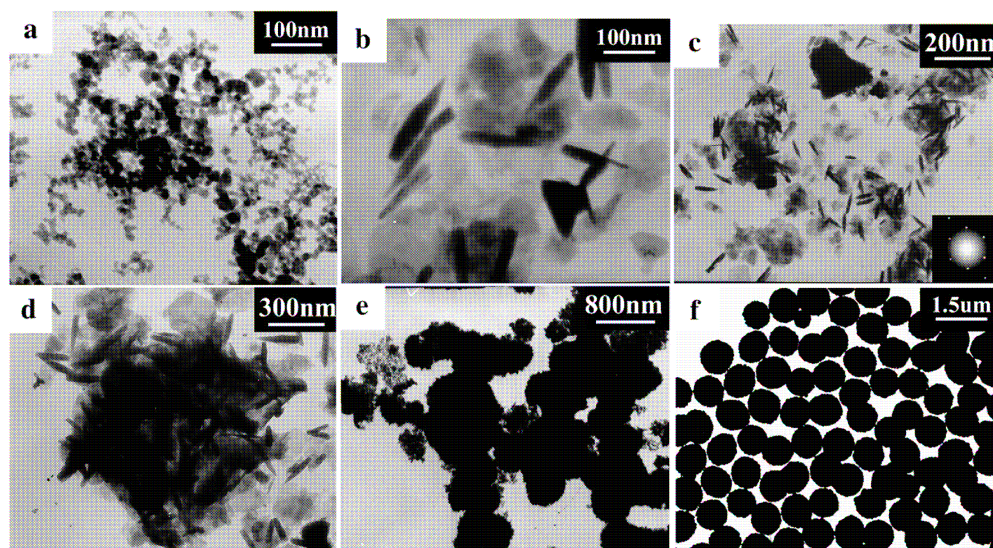
Zdjęcie mikroskopowe transmisyjne TEM i skaningowe SEM otrzymanych kryształów PbWO_4 przedstawiono odpowiednio na rysunkach 40-42. Badania wykazały, że w metodzie hydrotermalnej można również zastosować octan ołowiu, cytrynian potasu, kwas octowy oraz wolframian sodu [34].



Rys. 40. Zdjęcie mikroskopowe kryształów wykonane za pomocą mikroskopu elektronowego transmisyjnego TEM [34].

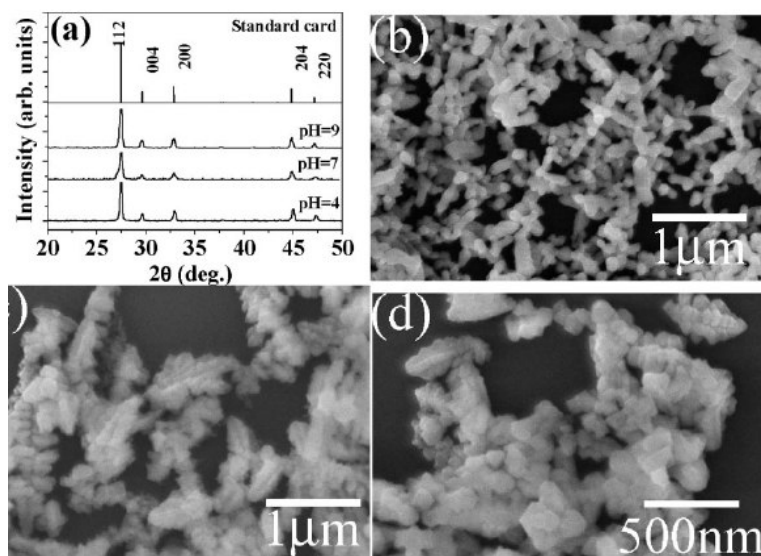


Rys. 41. Zdjęcie kryształów PbWO_4 wykonane za pomocą mikroskopu elektronowego skaningowego SEM [34].



Rys. 42. Zdjęcie mikroskopowe TEM kryształów PbWO_4 otrzymanych dla różnych czasów reakcji [34].

Q. Dai i współpracownicy otrzymali nanokryształy PbWO_4 domieszkowane jonami erbu i iterbu [35]. Zostały one przygotowane metodą hydrotermalną przy różnych wartościach pH (pH = 4, 7, 9). $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w wodzie dejonizowanej. Trzy roztwory zmieszano [1 mmol $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 0,1 mmol $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, 0,01 mmol $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$]. Następnie został dodany 1 mmol Na_2WO_4 i zastosowano energiczne mieszanie. Wartość pH korygowano wkraplając HNO_3 lub roztwór NaOH . Roztwór trzymano przez 12 godzin w temperaturze 160°C . Następnie został ochłodzony do temperatury pokojowej. Białe osady kilkakrotnie przemyto wodą dejonizowaną. Następnie ogrzano go do temperatury 80°C i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem przez 2 godziny. Stężenie domieszek w otrzymanych proszkach wynosiło 10 % mol Yb^{3+} oraz 1 % mol Er^{3+} . Rysunek 43 (a) przedstawia wyniki rentgenowskiej analizy fazowej wykonanej dla nanokryształów aktywowanych jonami erbu i iterbu, otrzymanych przy różnych wartościach pH [35]. Natomiast na rysunku 43 (b), (c), (d) przedstawiono zdjęcia otrzymanych nanokryształów wykonane za pomocą mikroskopu elektronowego skaningowego. W wyniku syntezy otrzymano nanoproszki PbWO_4 . Stwierdzono, że wartość pH nie wpływa znacząco na rozmiar nanokryształów (91 nm). W tabeli 3 przedstawiono wyniki analizy zawartości pierwiastków wykonanej za pomocą metody ICP-AES [35].



Rys. 43. (a) Dyfraktogram XRD nanoproszków PbWO_4 domieszkowanych erbem i iterbem przy różnych wartościach pH: (b) pH = 4, (c) pH = 7, (d) pH = 9; (b-d) zdjęcia nanokryształów wykonane za pomocą mikroskopu elektronowego skaningowego [35].

Tabela 3. Zawartość pierwiastków w nanokryształach otrzymanych przy różnym pH oznaczona metodą ICP-AES [35].

| | pH = 4 | pH = 7 | pH = 9 |
|------------------------------------|--------|--------|--------|
| stosunek molowy W:Pb | 1:1,09 | 1:1,17 | 1:1,18 |
| zawartość Er^{3+} (% mol) | 0,51 | 0,51 | 0,53 |
| zawartość Yb^{3+} (% mol) | 1,42 | 2,22 | 3,79 |

Wysoka wartość pH korzystnie wpływa na efektywne domieszkowanie Yb^{3+} . Nadmiar Pb wykryto dla wszystkich trzech próbek, jednak jest on najbardziej widoczny dla pH = 9. Prekursor roztworu o tym pH zawiera wiele grup OH^- . To sugeruje, że niektóre jony Pb^{2+} mogą łączyć się w roztworze z jonami OH^- tworząc $\text{Pb}(\text{OH})_2$ na powierzchni nanocząstek. Jednak $\text{Pb}(\text{OH})_2$ nie został zidentyfikowany co wskazuje, że nie jest prawdopodobnie krystaliczny. Podobne wyniki zostały odnotowane dla drugiego materiału. Jony ziem rzadkich mogą zastępować zarówno Pb^{2+} jak i W^{6+} . Uzyskane wyniki sugerują, że jony iterbu częściej zastępują W^{6+} [35].

2.4. Materiały szklano-ceramiczne

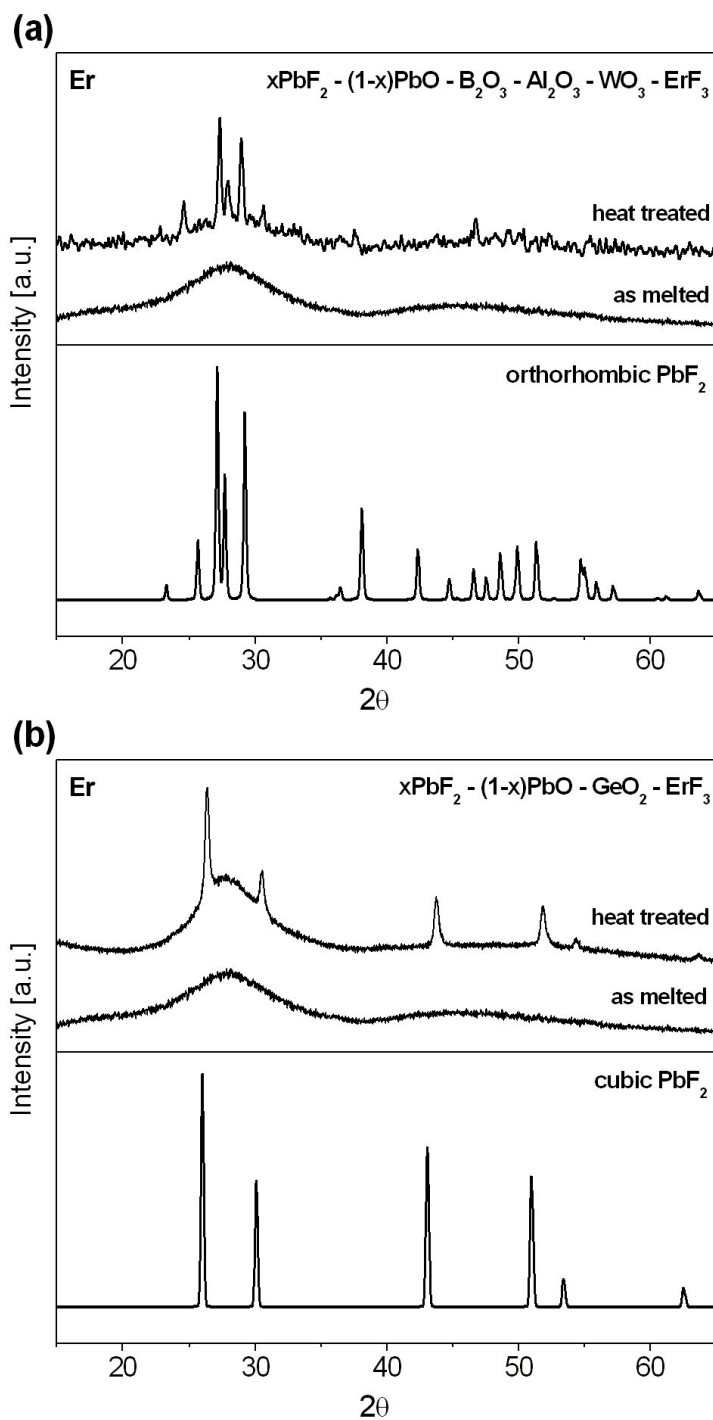
Transparentne materiały szklano-ceramiczne należą do nowych, zaawansowanych układów optycznych, w których zwykle są obecne mikro-/nanokrystały fluorkowe rozproszone w amorficznej matrycy tlenkowej. W materiałach szklano-ceramicznych, mikro-/nano-krystaliczne wydzielения zawierają często domieszki optycznie aktywne. Do nich należą liczne materiały, w których trójwartościowe jony lantanowców pełnią rolę domieszek optycznie aktywnych. Ich obecność w fazie mikro-/nano-krystalicznej ma niezmiernie istotne i ważne znaczenie w kształtowaniu właściwości optycznych tych nowoczesnych materiałów. Niestety w wielu układach szklano-ceramicznych stwierdza się brak domieszki optycznie aktywnej w fazie krystalicznej. Teoretycznie występują układy, w których domieszka optycznie aktywna jest zawarta w fazie krystalicznej lub w macierzystej fazie amorficznej. W pierwszym przypadku obserwuje się zawężenie linii absorpcyjnych/emisyjnych i wzrost ich intensywności oraz wydłużenie czasów zaniku luminescencji ze stanów wzbudzonych jonów lantanowców, będące wynikiem zmiany bezpośredniego otoczenia (z amorficznego na krystaliczne) wokół domieszki optycznie aktywnej. Powyższa problematyka jest istotna z punktu widzenia zastosowań w optoelektronice. W drugim przypadku nie obserwuje się żadnych zmian właściwości optycznych, gdyż bezpośrednie otoczenie wokół jonów lantanowców nie zmienia się; domieszka optycznie aktywna zawarta jest jedynie w macierzystej matrycy amorficznej mimo obecności fazy krystalicznej w transparentnym materiale szklano-ceramicznym. W praktyce często wyróżnia się układy pośrednie, w których część domieszki optycznie aktywnej jest zawarta w fazie krystalicznej, natomiast pozostała część jest rozproszona w macierzystej matrycy amorficznej. Stopień zawartości domieszki optycznie aktywnej w obu fazach decyduje o zmianach parametrów spektroskopowych w tych materiałach w porównaniu do wyjściowego szkła. Omówione powyżej przypadki dotyczą układów, w których formuje się jedynie jedna faza krystaliczna w wyniku obróbki cieplnej wyjściowych szkieł. Istnieją również układy, w których stwierdza się dwie lub większą ilość faz krystalicznych i wówczas obserwuje się poszerzenie linii spektralnych oraz skrócenie czasów życia emisji trójwartościowych jonów lantanowców w wyniku zajmowania nierównocennych położeń aktywatora w kilku fazach krystalicznych [36]. Transparentne układy szklano-ceramiczne należą więc do pośredniej grupy materiałów optycznych, które łączą zalety zarówno ośrodka szklistego jak i krystalicznego. Decyduje o tym z jednej strony stosunkowo łatwe otrzymywanie szkieł i ich relatywnie

duża stabilność chemiczna. Z drugiej strony obiecujące parametry spektroskopowe ośrodka krystalicznego zawierającego jony lantanowców sprawiają, że ta nowa grupa materiałów optycznych zyskała dużą popularność w ostatnich kilku latach [37-48].

Najbardziej znane układy szklano-ceramiczne składają się zwykle ze szkłotwórczego tlenku krzemu SiO_2 oraz innych tlenków metali alkalicznych i składnika fluorkowego, najczęściej fluorku lantanu LaF_3 [49, 50] lub fluorku ołowiu PbF_2 [51, 52]. Spośród nich największe uznanie zyskały jednak materiały zawierające w swym składzie PbF_2 . W odróżnieniu od innych jonów lantanowców, trójwartościowe jony Er^{3+} są najczęściej stosowaną domieszką optycznie aktywną w układach szklano-ceramicznych. Do chwili obecnej skoncentrowano się najczęściej na ołowiowo-germanianowych [53-58] oraz ołowiowo-krzemianowych [59-64] materiałach szklano-ceramicznych aktywowanych jonami Er^{3+} . W większości otrzymanych materiałów stwierdzono obecność fazy $\beta\text{-PbF}_2$ o strukturze regularnej. Zdecydowanie mniej informacji jest na temat otrzymywania materiałów szklano-ceramicznych na bazie wyjściowych szkieł ołowiowo-boranowych. W wyniku wygrzewania wyjściowych szkieł ołowiowo-boranowych aktywowanych jonami Nd^{3+} i Er^{3+} otrzymano transparentne materiały szklano-ceramiczne, w których stwierdzono obecność kryształów fluorku ołowiu [65]. W przeciwieństwie do układu ołowiowo-germanianowego zawierającego regularne kryształy PbF_2 [66], szczegółowa analiza wykazała obecność kryształów PbF_2 (kartoteka PDF-2 nr P411086) o budowie rombowej (Rys. 44). Parametry termiczne i warunki wygrzewania wyjściowych szkieł oraz dane krystalograficzne dotyczące fazy PbF_2 przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Parametry termiczne i warunki obróbki cieplnej szkieł [65].

| | |
|---|--|
| <u>Parametry termiczne</u> | |
| Temperatura transformacji T_g | 353 ⁰ C |
| Temperatura początku krystalizacji T_x | 515 ⁰ C |
| Parametr stabilności $\Delta T = T_x - T_g$ | 162 ⁰ C |
| <u>Warunki obróbki cieplnej</u> | |
| Temperatura wygrzewania T | 400 ⁰ C |
| Czas wygrzewania t | 5h |
| <u>Identyfikacja fazy krystalicznej</u> | |
| PDF-2 nr. P411086 | |
| Kryształ | PbF_2 |
| Faza | rombowa |
| Grupa punktowa | Pnma |
| Parametry sieci | $a_0 = 6.44\text{\AA}$ $b_0 = 3.90\text{\AA}$ $c_0 = 7.65\text{\AA}$ |



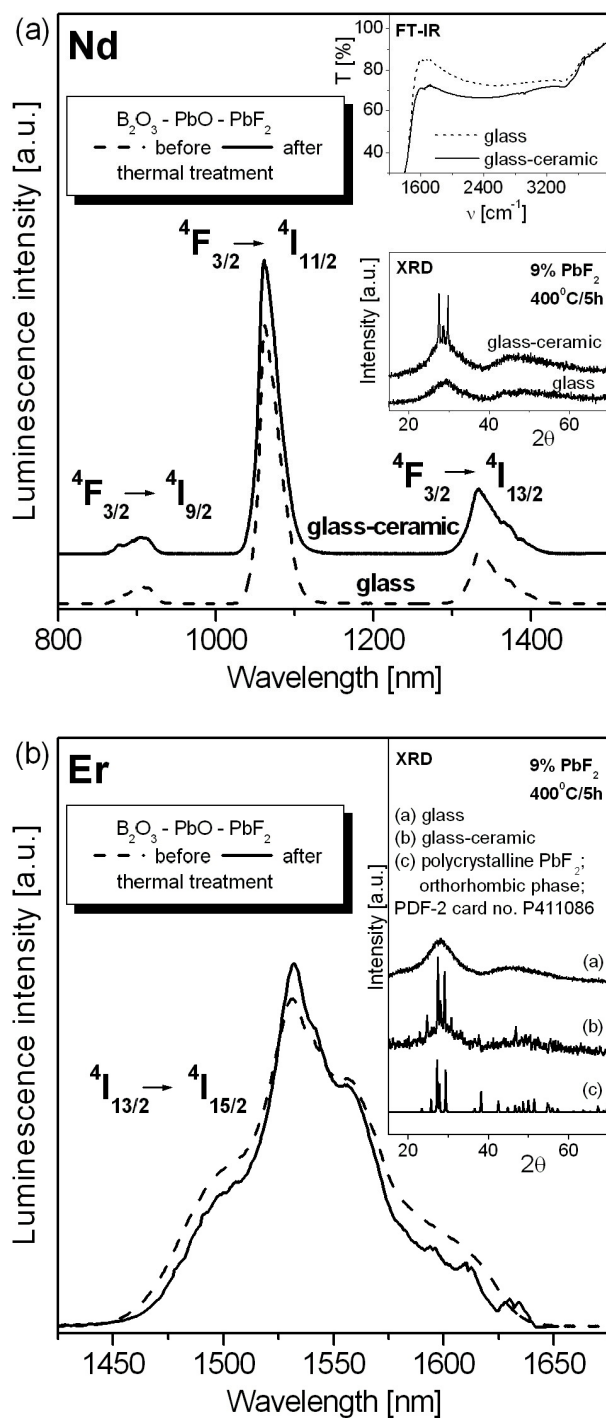
Rys. 44. Dyfraktogramy zmierzone dla mieszanych tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-boranowych (a) oraz szkieł ołowiowo-germanianowych (b) przed i po obróbce cieplnej [66].

Badania strukturalne wykazały, że kontrolowana temperaturowo obróbka cieplna tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-boranowych przyczyniła się do powstania transparentnych materiałów szklano-ceramicznych, w których stwierdzono obecność kryształów PbF_2 o strukturze rombowej, w przeciwieństwie do innych układów na bazie $\text{PbF}_2\text{-GeO}_2$ domieszkowanych jonami Er^{3+} [67] lub Tm^{3+} [68] oraz układów na bazie $\text{PbF}_2\text{-TeO}_2$ [69], zawierających kryształy PbF_2 o budowie regularnej. W układzie na bazie $\text{PbF}_2\text{-TeO}_2$ rodzaj formującej się fazy krystalicznej zależy od ilości tlenku telluru. Fazę krystaliczną PbF_2 zidentyfikowano dla małych stężeń TeO_2 [69] lub w obecności niewielkiej ilości GeO_2 w układzie ołowiowo-tellurynowym [70]. W przypadku dużych stężeń tlenku telluru stwierdzono obecność fazy PbTe_3O_7 przy parametrach $300^\circ\text{C}/1\text{h}$ lub dwóch faz krystalicznych $\alpha\text{-TeO}_2$ i PbTe_3O_7 przy parametrach $400^\circ\text{C}/1\text{h}$ [71]. Wobec powyższego nie wyklucza się formowania innych faz krystalicznych niż faza rombową PbF_2 w układach ołowiowo-boranowych przy różnych stosunkach $\text{PbF}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ lub innych parametrach obróbki cieplnej, ponieważ fluorek ołowiu występuje w dwóch odmianach: rombowej ($\alpha\text{-PbF}_2$) i regularnej ($\beta\text{-PbF}_2$) oraz możliwa jest dwustronna przemiana $\alpha \leftrightarrow \beta$ w warunkach wysokich ciśnień lub temperatur [72]. W tabeli 5 zawarto znane z literatury parametry obróbki cieplnej (temperatura/czas wygrzewania) dla szkieł ołowiowo-boranowych domieszkowanych jonami Er^{3+} .

Tabela 5. Warunki obróbki cieplnej dla szkieł ołowiowo-boranowych z jonami Er^{3+} .

| Matryca szklista | Temperatura/czas wygrzewania | Faza krystaliczna | Odkośnik literaturowy |
|---|---|-------------------------------------|-----------------------|
| $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ | $400^\circ\text{C}/5\text{-}15\text{h}$ | rombowa PbF_2 | [66] |
| $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ | $470^\circ\text{C}/1\text{h}$ | regularna $\beta\text{-PbF}_2$ | [73] |
| $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2\text{-ZnF}_2$ | $780^\circ\text{C}/5\text{h}$ | trygonalna Pb_2OF_2 | [74] |
| | $580^\circ\text{C}/30\text{h}$ | PbO , ZnO | |

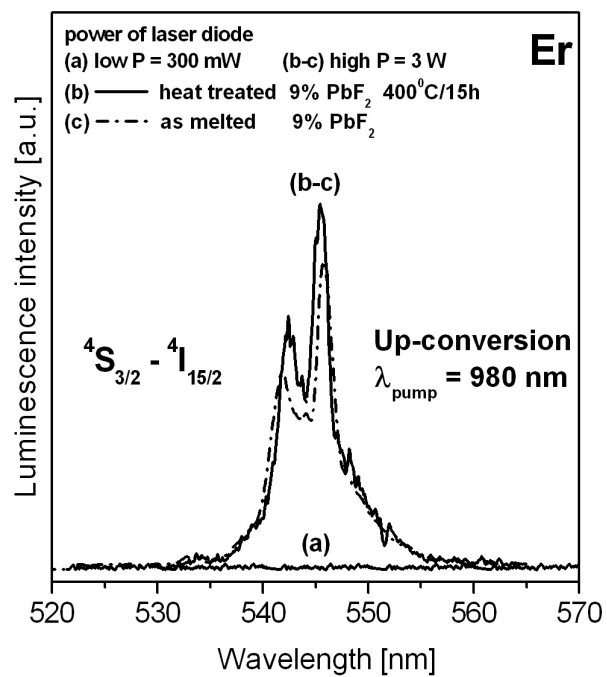
Zbadano właściwości emisyjne materiałów ołowiowo-boranowych zawierających fazę rombową PbF_2 i porównano do wyjściowych szkieł. Zarejestrowano widma emisji w bliskiej podczerwieni dla tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-boranowych aktywowanych pojedynczo jonami Nd^{3+} i Er^{3+} , przed i po obróbce cieplnej ($400^\circ\text{C}/5\text{h}$). Widma luminescencji szkieł i transparentnych materiałów szklano-ceramicznych zawierających jony (a) Nd^{3+} i (b) Er^{3+} przedstawiono na rysunku 45.



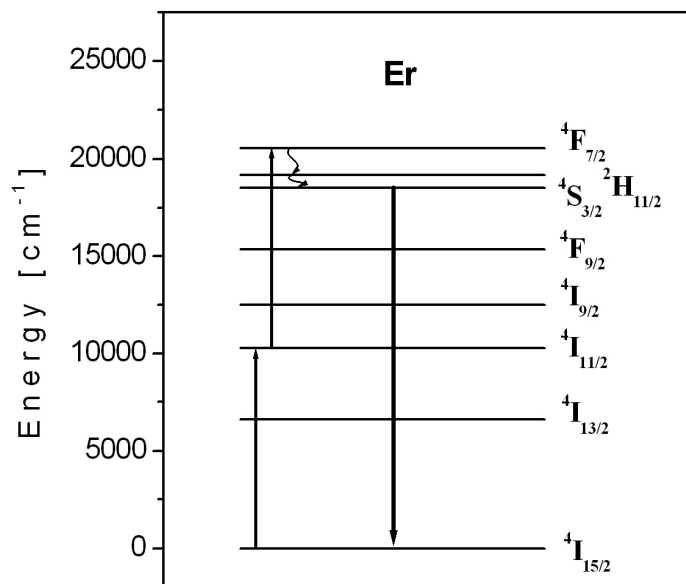
Rys. 45. Widma luminescencji w bliskiej podczerwieni dla jonów (a) Nd^{3+} i (b) Er^{3+} w szklach ołowiowo-boranowych przed i po ($400^\circ C/5h$) obróbce cieplnej [65].

Kontrolowana temperaturowo krystalizacja szkiele spowodowała przejście ze stanu szklatego do układu szklano-ceramicznego, lecz mimo tej transformacji krzywe zaniku luminescencji ze stanu ${}^4F_{3/2}$ (Nd^{3+}) nie zmieniły się istotnie, co oznacza, że domieszka optycznie aktywna nie jest obecna w fazie krystalicznej. Czas życia górnego poziomu laserowego ${}^4F_{3/2}$ jonów Nd^{3+} nie uległ także istotnej zmianie, gdy tlenek ołowiu został częściowo lub całkowicie zastąpiony przez PbX_2 ($X = F, Cl$ lub Br) w składzie szkła. Powyższe wyniki wskazują, że obecność halogenku ołowiu PbX_2 niezależnie od jego stężenia, jak również obróbka cieplna szkiele słabo wpływają na bezpośrednie otoczenie jonów Nd^{3+} . Czas życia stanu ${}^4F_{3/2}$ (Nd^{3+}) zmienia się jedynie w funkcji stężenia aktywatora [75], co jest przyczyną tzw. stężeniowego wygaszania luminescencji.

Odmianą sytuację zaobserwowano dla układów zawierających jony Er^{3+} . W wyniku obróbki cieplnej wyjściowych szkiele czas życia stanu ${}^4I_{13/2}$ (Er^{3+}) nieznacznie wzrasta, jednak stopień tych zmian jest znacznie większy dla czasów życia stanów wzbudzonych jonów lantanowców w układach ołowiowo-germanianowym i ołowiowo-tellurynowym o mniejszej energii fononowej ($\sim 750\div 800\text{ cm}^{-1}$) niż w ołowiowo-boranowym układzie charakteryzującym się znaczną energią drgań ($\sim 1300\text{ cm}^{-1}$) między atomami B i O. Zmienia się również szerokość i intensywność linii spektralnej. Na rysunku 46 przedstawiono widma konwersji w górę (*ang. upconversion luminescence*), które odpowiadają przejściu ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$ (Er^{3+}) w układzie ołowiowo-boranowym [76, 77]. Na rys. 47 schematycznie pokazano mechanizm procesu konwersji promieniowania podczerwonego na światło widzialne, jaki zachodzi w szklach z jonami Er^{3+} przed i po obróbce cieplnej [76, 77]. Przejście z układu szklatego do transparentnego układu szklano-ceramicznego powoduje częściowe uporządkowanie struktury bliskiego zasięgu wokół domieszki optycznie aktywnej. Zawężenie linii spektralnej i wzrost jej intensywności jest konsekwencją optyczną tej przemiany i zachodzących zmian strukturalnych. Obecność krystalitów w układzie szklano-ceramicznym wpływa również na nieznaczne obniżenie przepuszczalności światła w porównaniu do wyjściowych szkiele. Zmiany te są widoczne między innymi na widmie transmisyjnym (prawy górny róg Rys. 45). Podobne efekty zaobserwowano dla transparentnych materiałów szklano-ceramicznych zawierających kryształy LaF_3 [78]. Podjęto również próby otrzymania materiałów szklano-ceramicznych, w których obecne są nanokryształy halogenkowe (najczęściej chlorkowe) $BaCl_2$ [79-84], $CaCl_2$ [85] lub tleno-chlorkowe $LaOCl$ [86]. Informacje na ten temat w literaturze są jednak znikome.

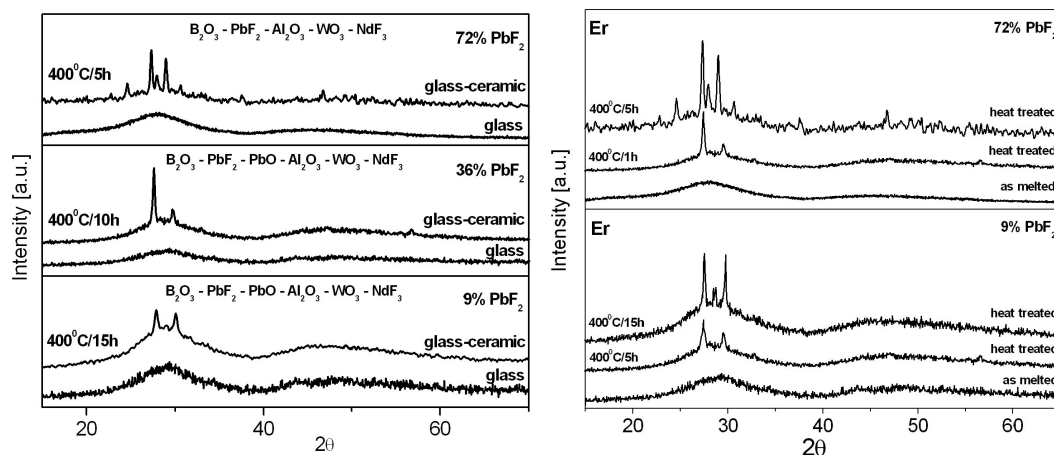


Rys. 46. Widma konwersji energii w górę zarejestrowane dla jonów Er^{3+} w układach przed i po (400°C/5h) obróbce cieplnej [76, 77].



Rys. 47. Schemat stanów energetycznych Er^{3+} z zachodzącymi przejściami.

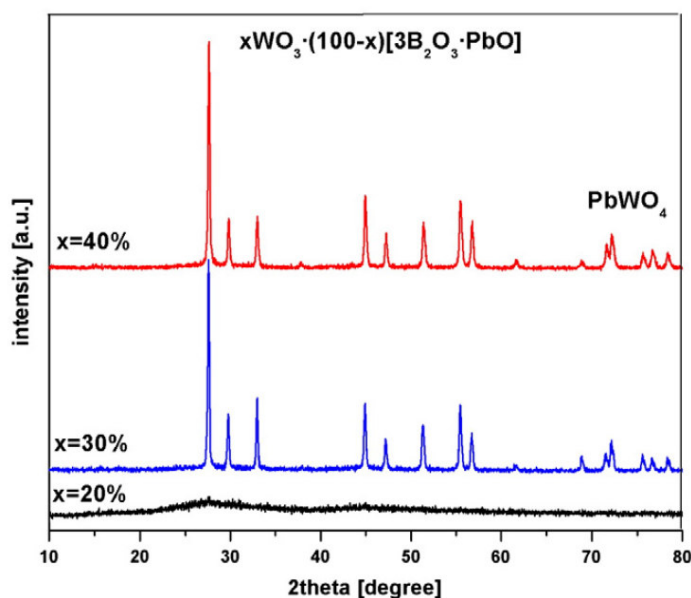
Rysunek 48 przedstawia wybrane dyfraktogramy szkieł ołowiowo-boranowych domieszkowanych jonami Nd^{3+} oraz Er^{3+} przed i po obróbce cieplnej ($400^\circ\text{C}/5\text{-}15\text{h}$). W obydwu przypadkach obróbka cieplna wyjściowych szkieł prowadzi do otrzymania transparentnych materiałów szklano-ceramicznych, w których obecna jest faza fluorku ołowiu PbF_2 o budowie rombowej, w przeciwieństwie do ołowiowo-germanianowych, czy ołowiowo-tellurowych układów zawierających kryształy $\beta\text{-PbF}_2$ o strukturze regularnej. Fazę rombową PbF_2 zidentyfikowano w próbkach o nominalnie różnej zawartości fluorku ołowiu ($9\div 72\%$ wag.) przy różnych czasach wygrzewania ($5\text{-}15\text{h}$).



Rys. 48. Dyfraktogramy szkieł z jonami Nd^{3+} i Er^{3+} przed i po obróbce cieplnej [87].

Dalsze badania strukturalne wykazały brak fazy krystalicznej PbF_2 przy zachowaniu tych samych warunków i parametrów technologicznych obróbki cieplnej ($400^\circ\text{C}/5\text{-}15\text{h}$) wyjściowych szkieł ołowiowo-boranowych, ale zawierających inne trójwartościowe jony lantanowców (np. Dy^{3+} , Eu^{3+}). Wobec powyższego podjęto próby obróbki cieplnej tych szkieł w wyższych temperaturach ($T > 400^\circ\text{C}$) przy różnych czasach wygrzewania. Nieoczekiwanie okazało się, że obróbka cieplna tych szkieł prowadzona w temperaturze $T = 450^\circ\text{C}$ prowadzi do formowania kryształów PbWO_4 [88]. Opracowaną w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego metodę zastosowano z powodzeniem do otrzymywania kryształów PbWO_4 w skali mikro- i nanometrycznej w procesie obróbki cieplnej szkieł ołowiowo-boranowych zawierających między innymi tlenki ołowiu i wolframu [89]. W tym samym czasie M. Rada i współpracownicy [90] opracowali alternatywną metodę syntezy kryształów PbWO_4 podczas naświetlania szkieł promieniowaniem laserowym.

Na rysunku 49 przedstawiono dyfraktogramy układów przy różnym stężeniu WO_3 podczas naświetlania promieniowaniem laserowym. W próbkach, w których stężenie tlenku wolframu WO_3 wynosiło 30 lub 40% uzyskano krystaliczną fazę PbWO_4 . Obydwie metody syntezy wolframianu ołowiu PbWO_4 , to jest procesu obróbki cieplnej [89] oraz naświetlania promieniowaniem laserowym [90] szkieleń ołowiowo-boranowych opracowano i opublikowano w tym samym zeszycie prestiżowego czasopisma *Journal of Non-Crystalline Solids* w 2011 roku.



Rys. 49. Dyfraktogramy materiałów o różnych stężeniach WO_3 [90].

Obecność fazy krystalicznej PbWO_4 w szklach ołowiowo-boranowych poddanych obróbce cieplnej wpłynie niewątpliwie na właściwości luminescencyjne wybranych trójwartościowych jonów lantanowców. Stanowiło to punkt wyjścia do sformułowania celu i zakresu badań niniejszej pracy doktorskiej.

3. Cel i zakres pracy

Celem pracy było otrzymanie materiałów szklano-ceramicznych zawierających fazę krystaliczną PbWO_4 i wybrane jony lantanowców oraz zbadanie ich właściwości luminescencyjnych.

Zakres pracy w szczególności obejmował:

1. Otrzymanie transparentnych materiałów szklano-ceramicznych zawierających fazę krystaliczną PbWO_4 i jony lantanowców na drodze obróbki cieplnej wyjściowych szkieł ołowiowo-boranowych,
2. Określenie struktury transparentnych materiałów szklano-ceramicznych oraz identyfikację faz krystalicznych,
3. Zbadanie właściwości luminescencyjnych materiałów szklano-ceramicznych zawierających fazę krystaliczną PbWO_4 i wybrane trójwartościowe jony lantanowców w zakresie widzialnym (Eu^{3+} , Dy^{3+}) i bliskiej podczerwieni (Er^{3+}),
4. Określenie wpływu obecności mikro-/nanokryształów PbWO_4 na luminescencję trójwartościowych jonów lantanowców.

4. Wyniki badań i ich dyskusja

4.1. Synteza wyjściowych szkieł ołowiowo-boranowych

Opracowano szczegółowo technologiczny cykl syntezy wieloskładnikowych mieszanych tlenkowo-halogenkowych szkieł ołowiowo-boranowych z przeznaczeniem do celów optoelektroniki. Przeprowadzone liczne eksperymenty pozwoliły na dobór optymalnych parametrów syntezy (temperatura topienia, temperatura wylewania, temperatura formy odlewniczej) i składu chemicznego. Doboru optymalnych składów chemicznych mieszanin poszczególnych tlenków i halogenków metali, ich udziałów procentowych i wzajemnych stosunków, wyboru modyfikatorów oraz warunków syntezy dokonano na podstawie analizy wielu prób eksperymentalnych, dotyczących analizy układów szkłotwórczych opartych na bazie $\text{PbO} - \text{PbX}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ (gdzie X oznacza F, Cl lub Br). Powyższe dane w dużym stopniu przyczyniły się do uzyskania dobrej jakości optycznej wyjściowych tlenkowo-halogenkowych szkieł ołowiowo-boranowych i powstałych na ich bazie materiałów szklano-ceramicznych zawierających wybrane jony lantanowców.

W przeciwieństwie do znanych układów tlenkowych, szkła tlenkowo-halogenkowe wymagają stosowania szczególnych warunków syntezy ze względu na dużą lotność halogenków w czasie topienia oraz bardzo dużą skłonność stopu do krystalizacji. Mniejsza niż w szklach tlenkowych różnica między temperaturami T_g oraz T_x powoduje dodatkowy wzrost naturalnej i silnej tendencji do wytrącania mikrokrystalitów oraz dewitryfikacji. W związku z tym w procesie technologicznym konieczna jest bardzo precyzyjna kontrola warunków termicznych, szybkie chłodzenie oraz odizolowanie od zewnętrznej atmosfery.

Ze względu na bardzo dużą reaktywność i higroskopijność składnika halogenkowego (halogenku ołowiu), niezwykle istotne jest nie tylko wstępne odwodnienie surowców prowadzone w czasie ich produkcji, ale również zabezpieczenie warunków bezwodnych w trakcie całego procesu syntezy szkła. Konieczne jest zapewnienie szczególnych warunków w trakcie przygotowania naważek zestawu surowcowego, mieszania składników wyjściowych przed syntezą oraz w czasie wytopów, w sposób uniemożliwiający kontakt z atmosferą, co mogłoby doprowadzić do powierzchniowej sorpcji wody. W tej sytuacji skoncentrowano wszystkie wysiłki na zabezpieczeniu bezwodnych warunków w trakcie syntezy poprzez całkowite odizolowanie od zewnętrznych warunków atmosferycznych i pochodzących stąd zanieczyszczeń. Do

tego celu służyły komory rękawicowe przeznaczone do pracy w atmosferach ochronnych. Pozwoliło to na przezwycięzenie tych trudności technologicznych, które wynikają z bardzo silnej tendencji surowców halogenkowych do hydratacji. Komora preparatowa wyposażona w instalację argonową umożliwiła między innymi wykonanie naważek w atmosferze ochronnej. Druga komora wyposażona również w instalację argonową służyła do wytopu szkielek tlenkowo-halogenkowych. Ze względu na silną higroskopijność halogenków, kontrola temperatury i wilgotności w komorze odbywała się za pomocą higrometru z wbudowanym termometrem. Duża reaktywność halogenków metali oraz lotność fluoru, chloru lub bromu wymusiła konieczność zastosowania tygli z przykrywką wykonanych z materiałów, które nie wejdą w reakcje ze stopem, tj. platyny z dodatkiem irydu (wykonane przez Mennicę Państwową). Wytopy przeprowadzano w ciągłym przedmuchu argonu, w piecu oporowym, rurowym – poziomym. Zastosowany piec oporowy charakteryzuje się szybkim osiąganiem temperatury topnienia oraz krótkim czasem chłodzenia, co jest szczególnie istotne przy syntezie tego rodzaju materiałów. Krótki czas topnienia zapobiega nadmiernemu ulatnianiu się fluoru, chloru lub bromu, natomiast szybkie chłodzenie od temperatury topnienia zapewnia zeszklenie stopu (możliwość przechłodzenia stopu), bowiem nie posiada on wymurówki ogniotrwałej, która akumulowałaby ciepło.

Mieszane tlenkowo-halogenkowe szkła ołowiowo-boranowe wytapiano w komorach rękawicowych w ciągłym przedmuchu argonu, aby wyeliminować dostęp tlenu oraz wilgoci. Przeprowadzono syntezę nowych wieloskładnikowych mieszanych szkielek tlenkowo-halogenkowych na bazie B_2O_3 - PbO - PbX_2 (gdzie $X = F, Cl$ lub Br). Dla uzyskania próbek szkielek tlenkowo-halogenkowych zastosowano wysokiej czystości tlenkowe materiały wyjściowe oraz halogenek ołowiu PbX_2 (99,99%, Sigma-Aldrich). Przed przystąpieniem do ważenia surowców wszystkie przyrządy dokładnie oczyszczano alkoholem metylowym, osuszano i umieszczano w komorach. Komory przed przystąpieniem do pracy również bardzo dokładnie osuszano. W odpowiednio przygotowanej komorze preparatowej odważano poszczególne surowce wyjściowe. Następnie każdą przygotowaną mieszaninę surowców wyjściowych dokładnie ucierano w moździerzu agatowym w celu wstępnego ujednorodnienia. Następnie zestaw przeznaczony do topienia przenoszono w szczelnie zamkniętym pojemniku do komory przeznaczonej do wytopów, przystosowanej do pracy z silnie higroskopijnymi związkami. Przed przeprowadzeniem wytopu komorę dokładnie osuszano oraz przedmuchiowano argonem. Przygotowany zestaw składników wyjściowych wsypywano

do platynowego tygla i następnie umieszczano w piecu rurowym. Próbki ogrzewano do temperatury 850-950⁰C i topiono w ciągłym przedmuchu argonu. Stop wytrzymywano w tej temperaturze w celu ujednolodnienia, a następnie wylewano do mosiężnej formy podgrzanej do odpowiedniej temperatury i dociskano mosiężnym stemplem. Odlane płytki wytrzymywano w tej temperaturze w ciągu jednej godziny w celu wyeliminowania naprężeń cieplnych, a następnie studzono do temperatury pokojowej. Zsyntezowano nowe szkła oparte na halogenkach ołowiu i tlenkach boru, ołowiu, aluminium, wolframu oraz domieszkach ziem rzadkich (tlenkach europu, dysprozu, erbu). Przykładowe składy chemiczne otrzymanych szkieł przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Składy chemiczne wybranych szkieł tlenkowo-halogenkowych.

(a) szkła tlenkowo-fluorkowe

Ln = Eu, Dy, Er

| Skład chemiczny [% wag] | | | | | | uwagi |
|-------------------------|-------------------------------|-----|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| PbF ₂ | B ₂ O ₃ | PbO | Al ₂ O ₃ | WO ₃ | Ln ₂ O ₃ | |
| - | 18 | 72 | 6÷6.75 | 3 | 0.25÷1 | transparentne, w pełni amorficzne |
| 9 | 18 | 63 | 6÷6.75 | 3 | 0.25÷1 | transparentne, w pełni amorficzne |
| 18 | 18 | 54 | 6÷6.75 | 3 | 0.25÷1 | transparentne, w pełni amorficzne |
| 36 | 18 | 36 | 6÷6.75 | 3 | 0.25÷1 | transparentne, w pełni amorficzne |
| 54 | 18 | 18 | 6÷6.75 | 3 | 0.25÷1 | transparentne, w pełni amorficzne |
| 72 | 18 | - | 6÷6.75 | 3 | 0.25÷1 | transparentne, w pełni amorficzne |

(b) szkła tlenkowo-halogenkowe z PbX₂ (X = Cl, Br)

Ln = Eu, Dy, Er

| Skład chemiczny [% wag] | | | | | | uwagi |
|-------------------------|-------------------------------|-----|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| PbX ₂ | B ₂ O ₃ | PbO | Al ₂ O ₃ | WO ₃ | Ln ₂ O ₃ | |
| - | 18 | 72 | 6÷6.75 | 3 | 0.25÷1 | transparentne, w pełni amorficzne |
| 9 | 18 | 63 | 6÷6.75 | 3 | 0.25÷1 | transparentne, w pełni amorficzne |
| 18 | 18 | 54 | 6÷6.75 | 3 | 0.25÷1 | transparentne, w pełni amorficzne |
| 36 | 18 | 36 | 6÷6.75 | 3 | 0.25÷1 | transparentne, w pełni amorficzne |
| 54 | 18 | 18 | 6÷6.75 | 3 | 0.25÷1 | nietransparentne |
| 72 | 18 | - | 6÷6.75 | 3 | 0.25÷1 | nietransparentne |

Określono między innymi zakres tworzenia się obszarów szklistych w zależności od rodzaju i stężenia halogenku ołowiu PbX_2 ($X = F, Cl, Br$) w składzie wytworzonych materiałów. Obszar szklotwórczy zmniejsza się w zależności od rodzaju użytego halogenku ołowiu PbX_2 w kierunku $F \rightarrow Cl \rightarrow Br$. Tlenkowo-fluorkowe układy zawierające PbF_2 wykazują najszerszy zakres stężeń halogenku ołowiu w składzie szkła (uzyskano układy, w których PbO został całkowicie zastąpiony przez PbF_2). Tlenek ołowiu można jedynie częściowo zastąpić odpowiednim halogenkiem w szklach tlenkowo-chlorkowych lub tlenkowo-bromkowych. Otrzymano wieloskładnikowe szkła tlenkowo-halogenkowe oparte na układzie $PbO - PbX_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - WO_3 - Ln_2O_3$, gdzie $X = F, Cl, Br$; $Ln = Eu, Dy, Er$.

W ramach pracy doktorskiej przeprowadzono kilkadziesiąt wytopów mieszanych szkieł tlenkowo-halogenkowych, które wyselekcjonowano do obróbki cieplnej w celu uzyskania materiałów szklano-ceramicznych, na drodze kontrolowanej krystalizacji wyjściowych szkieł oraz do dalszych badań fizykochemicznych i optycznych.

4.2. Metody badawcze

Próbki szkieł przed i po wygrzewaniu były poddane badaniom strukturalnym przy użyciu rentgenowskiej analizy fazowej (XRD). Rentgenowską analizę strukturalną przeprowadzono za pomocą dyfraktometru X'Pert Pro (Philips), z monochromatycznym promieniowaniem $CuK\alpha$ o długości fali 1,54056 Å dla próbek płaskich nie przekraczających 10 x 10 x 1 mm. Badania właściwości termicznych szkieł i określenie ich temperatur charakterystycznych zostały przeprowadzone metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Do ich wyznaczenia został zastosowany kalorymetr Perkin-Elmer. Grzanie próbek odbywało się z prędkością 10°C/min, w ochronnej atmosferze helu. Strukturę lokalną szkieł badano przy użyciu metod spektroskopii Ramana i w podczerwieni (FT-IR). Widma FT-IR oraz Ramana zostały zarejestrowane spektrometrem Bruker w zakresie 4000 ÷ 400 cm^{-1} , stosując standardową metodę pastylki z KBr. Współczynnik załamania światła badanych szkieł został wyznaczony przy użyciu refraktometru Metricon 2010 stosując długość fali 632.8 nm. Widma absorpcji zarejestrowano spektrofotometrem Varian 5000 UV–VIS–NIR.

Widma luminescencji i krzywe ich zaniku zostały zarejestrowane za pomocą układu, w skład którego wchodziły: źródło promieniowania, monochromator, detektor oraz rejestrator.

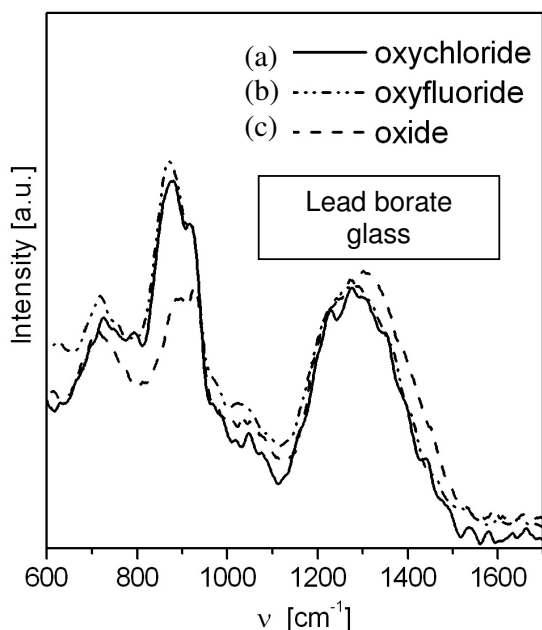
Widma luminescencji mierzono z użyciem optycznego oscylatora parametrycznego (Continuum Surelite OPO) pompowanego trzecią harmoniczną lasera Nd:YAG. Użyto 1-metrowy monochromator. W zależności od zakresu spektralnego stosowano detektor InGaAs lub fotopowielacz o charakterystyce widmowej S-20. Sygnał z detektora podawano na układ całkujący Stanford SRS 250. Po uśrednieniu w formie cyfrowej sygnał trafiał do komputera, gdzie zapisywano widma luminescencji. Krzywe zaniku luminescencji rejestrowano przy pomocy oscyloskopu Tektronix TDS 3052. Rozdzielczość widm luminescencyjnych wynosiła ± 0.1 nm. Krzywe zaniku luminescencji zarejestrowano z dokładnością ± 1 μ s. Wszystkie pomiary zostały wykonane w temperaturze pokojowej.

4.3. Charakterystyka fizykochemiczna wyjściowych szkieł

Przeprowadzono badania strukturalne mieszanych tlenkowo-halogenkowych szkieł ołowiowo-boranowych aktywowanych wybranymi jonami lantanowców w funkcji rodzaju użytego halogenku ołowiu PbX_2 ($X = F, Cl, Br$) i stężenia PbF_2 w składzie szkła. Otrzymane wyniki porównano z układem tlenkowym. Strukturę lokalną szkieł tlenkowych i tlenkowo-halogenkowych domieszkowanych jonami lantanowców analizowano przy pomocy spektroskopii Ramana i w podczerwieni (FT-IR).

W pierwszej kolejności zarejestrowano widma Ramana dla wybranych szkieł tlenkowo-halogenkowych na bazie B_2O_3 - PbO - PbX_2 ($X = F$ lub Cl) w celu uzyskania informacji, czy zmienia się lokalna struktura (jeżeli tak, to jak się zmienia) w wyniku częściowego zastąpienia PbO przez PbX_2 . Wcześniejsze badania tlenkowo-fluorkowych szkieł [91] wykazały, że w wyniku zmiany stosunku $(PbO+PbF_2):B_2O_3$ z 1:1 do 4:1 następuje konwersja 6-członowego pierścienia boranowego charakterystycznego dla grupy BO_3 do układu zawierającego pięć atomów boru. Dalsze zwiększenie stężenia PbO w układzie prowadzi do konwersji układu zawierającego pięć atomów boru do układu z dwoma atomami boru i grupy boranowej typu meta z niezwiązanymi atomami tlenu.

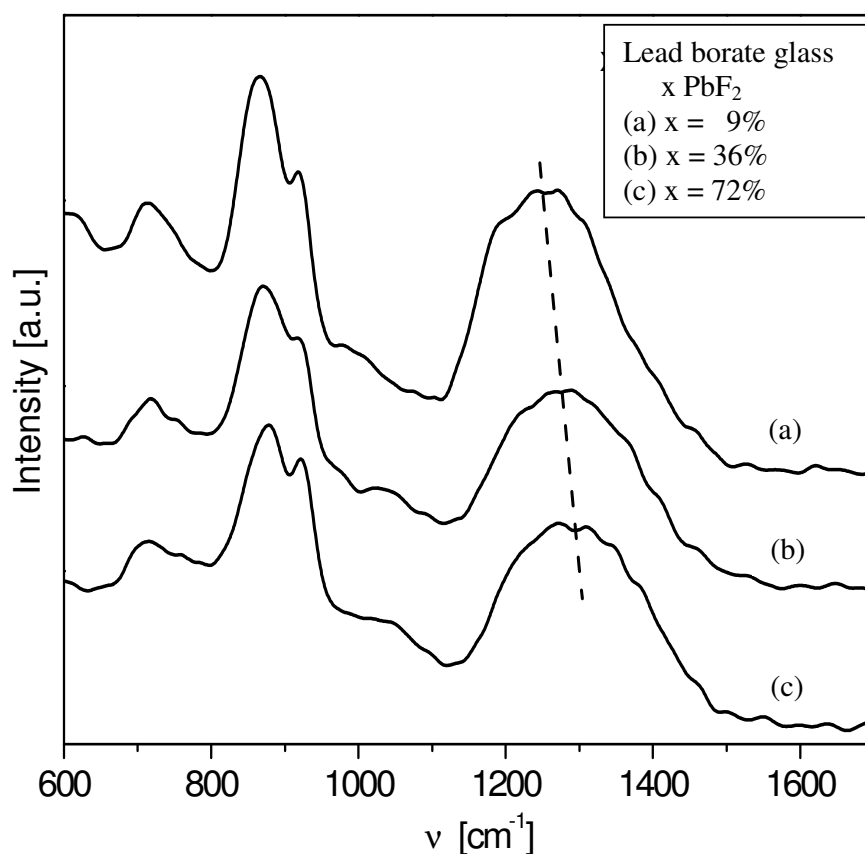
Rysunek 50 przedstawia widma Ramana dla próbek tlenkowo-halogenkowych szkieł ołowiowo-boranowych z PbX_2 ($X = F$ lub Cl). Dla porównania zamieszczono widmo Ramana zarejestrowane dla szkła tlenkowego.



Rys. 50. Widma Ramana badanych szkieł tlenkowych i tlenkowo-halogenkowych.

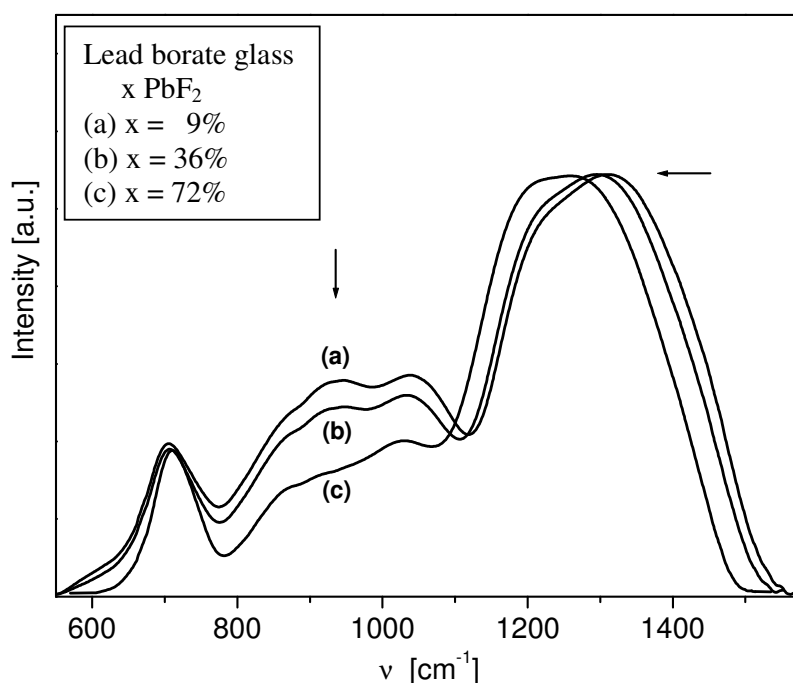
Dla badanych mieszanych szkieł tlenkowo-halogenkowych z PbX_2 ($\text{X} = \text{F}$ lub Cl) zaobserwowano dwa efekty. Intensywność pasm położonych przy 870 cm^{-1} i 925 cm^{-1} związanych z drganiami grupy BO_4 (drgania przypisane do układu zawierającego pięć atomów boru [92]) oraz ilość niezwiązanych atomów tlenu (NBO), rośnie z obecnością halogenku ołowiu PbX_2 w składzie szkła. Podobne wyniki uzyskano dla mieszanych szkieł tlenkowo-halogenkowych na bazie $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{BaF}_2 - \text{LiX}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), gdzie zaobserwowano wzrost stężenia niezwiązanych atomów tlenu ze wzrostem stężenia halogenku litu LiX [93]. Ponadto pasmo ramanowskie związane z maksymalnymi drganiami matrycy (odpowiada energii fononowej) przesuwa się w stronę mniejszych częstości i wówczas energia fononowa układu zmniejsza się z 1301 cm^{-1} do 1277 cm^{-1} , w wyniku częściowego zastąpienia PbO przez PbX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$). Podobny efekt zaobserwowano w tlenkowo-chlorkowych szkiełach germanianowych, w których energia fononowa układu zmienia się malejąco z 819 cm^{-1} do 805 cm^{-1} w wyniku zastąpienia PbO przez PbCl_2 [94]. Oznacza to, że halogenki ołowiu PbX_2 odgrywają dość istotną rolę w kształtowaniu struktury lokalnej szkła. Modyfikacja struktury bliskiego zasięgu, a przede wszystkim zmiana bezpośredniego otoczenia wokół domieszki optycznie aktywnej (jonów lantanowców) powinna mieć swoje odzwierciedlenie w zmianie właściwości luminescencyjnych tych układów.

Omówione wyniki badań dla mieszanych szkieł tlenkowo-halogenkowych aktywowanych jonami Dy^{3+} w funkcji PbX_2 ($\text{X} = \text{F}$ lub Cl) potwierdzają wcześniej uzyskane rezultaty dla tlenkowo-fluorkowych układów ołowiowo-boranowych o różnej zawartości fluorku ołowiu, domieszkowanych jonami Eu^{3+} . Analiza strukturalna szkieł ołowiowo-boranowych domieszkowanych trójwartościowymi jonami Eu^{3+} w funkcji stężenia PbF_2 doprowadziła do podobnych wniosków. Strukturę lokalną szkieł tlenkowo-fluorkowych aktywowanych jonami Eu^{3+} analizowano również przy pomocy spektroskopii Ramana i w podczerwieni (FT-IR). Rysunek 51 przedstawia widma Ramana dla mieszanych tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-boranowych w funkcji stężenia PbF_2 . Analiza widm jednoznacznie wykazała, że częściowa lub całkowita zamiana PbO na PbF_2 powoduje przesunięcie linii spektralnych w stronę dłuższych fal (mniejszych częstości).



Rys. 51. Widma Ramana szkieł ołowiowo-boranowych w funkcji stężenia PbF_2 .

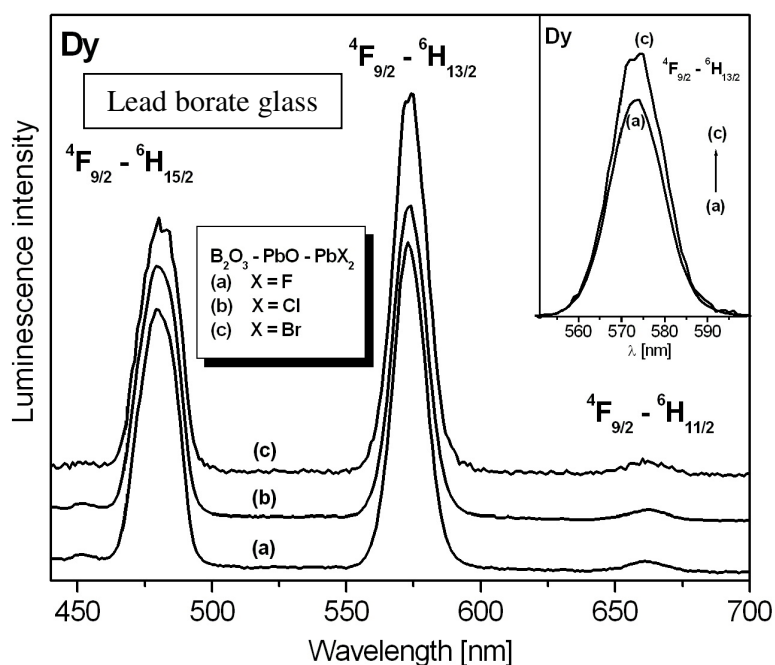
Rysunek 52 przedstawia widma w podczerwieni (FT-IR) zarejestrowane dla próbek tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-boranowych w funkcji stężenia PbF_2 . Szereg widocznych pasm w zakresie $550 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ można przypisać drganiom, które pochodzą od grup boranowych. Stwierdzono współlistnienie grup BO_3 i BO_4 w badanych szkle. W zakresie $650 - 700 \text{ cm}^{-1}$ i $1250 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ obserwuje się pasma, które odpowiadają odpowiednio za drgania zginające i rozciągające B-O w grupie BO_3 . Pasma występujące w zakresie $850 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ przypisuje się drganiom rozciągającym B-O w grupie BO_4 .



Rys. 52. Widma w podczerwieni szkieł ołowiowo-boranowych w funkcji stężenia PbF_2 .

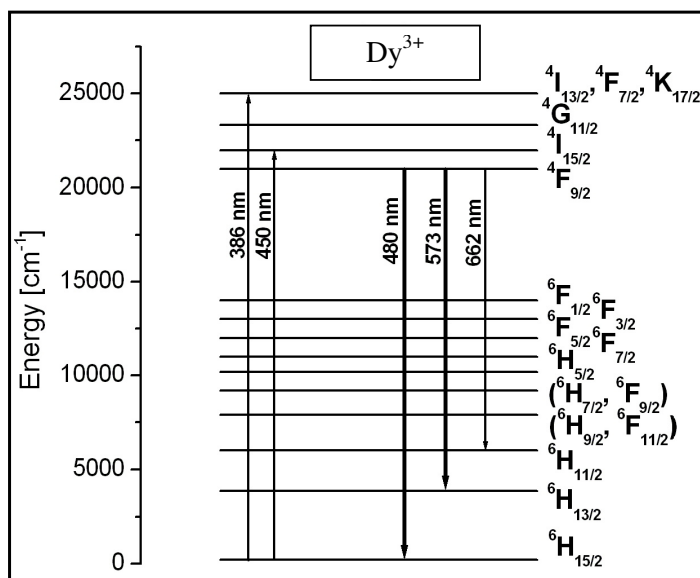
Częściowa lub całkowita zamiana PbO na PbF_2 powoduje przesunięcie linii spektralnych w stronę dłuższych fal (mniejszych częstości). Obserwowane zmiany potwierdziły wcześniej widma Ramana. Ponadto, intensywność pasma w podczerwieni, związanego z drganiami grupy BO_4 ($850 - 1050 \text{ cm}^{-1}$), maleje ze wzrostem stężenia fluorku ołowiu PbF_2 w składzie szkła. Oznacza to, że fluorek ołowiu w sposób znaczący wpływa na konwersję grupy BO_4 do BO_3 . Wprowadzenie jonów fluorkowych do tlenkowej matrycy ołowiowo-boranowej powoduje zanik grup BO_4 z niezwiązanymi atomami tlenu, co wpływa z pewnością na zmianę lokalnego położenia wokół domieszki optycznie aktywnej. Konsekwencje tych zmian są widoczne przy ocenie właściwości luminescencyjnych i kinetyki stanów wzbudzonych jonów lantanowców.

Potwierdzają to badania luminescencyjne przeprowadzone w mieszanych tlenkowo-halogenkowych szklach ołowiowo-boranowych zawierających PbX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Badania ograniczono do trójwartościowych jonów Dy^{3+} . Rysunek 53 przedstawia widma luminescencji zmierzone w zakresie widzialnym, które odpowiadają przejściom $^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{15/2}$ (480 nm), $^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{13/2}$ (573 nm) i $^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{11/2}$ (662 nm) jonów Dy^{3+} .



Rys. 53. Widma luminescencji jonów Dy^{3+} w tlenkowo-halogenkowych szklach ołowiowo-boranowych zawierających PbX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$).

Niezależnie od długości fali wzbudzenia (386 lub 450 nm) obserwuje się trzy pasma luminescencyjne przy 480 nm, 573 nm i 662 nm. Duża intensywność pasm położonych w zakresie niebieskim ($^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{15/2}$) i żółtym ($^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{13/2}$) sprawia, że układy domieszkowane trójwartościowymi jonami Dy^{3+} znane są jako obiecujące materiały emitujące światło w dwóch podstawowych barwach [95-100]. Przez odpowiednią modyfikację składu chemicznego, stężeń aktywatorów i modyfikatorów lub obróbkę cieplną można zmieniać relację intensywności obydwu pasm emisyjnych i doprowadzić do generacji światła białego [101,102]. Natura obydwu przejść stwarza taką możliwość. Występujące trzy linie emisyjne przedstawiono na schemacie stanów energetycznych jonów Dy^{3+} w tlenkowo-halogenkowych szklach ołowiowo-boranowych (Rys. 54).



Rys. 54. Schemat stanów energetycznych jonów Dy^{3+} z zachodzącymi przejściami.

Przejście ${}^4\text{F}_{9/2} - {}^6\text{H}_{13/2}$ znane jest w literaturze jako tzw. przejście nadczułe, którego intensywność silnie zależy od bezpośredniego otoczenia jonów Dy^{3+} (matrycy szklistej) w przeciwieństwie do mniej czułego pasma ${}^4\text{F}_{9/2} - {}^6\text{H}_{15/2}$. Relacja intensywności obydwu pasm znana w literaturze jako współczynnik intensywności luminescencji Y/B jest miarą kowalencyjności pomiędzy trójwartościowymi jonami Dy^{3+} a sąsiadującymi najbliższymi jonami O^{2-} i/lub X^- (gdzie $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Im większy współczynnik Y/B tym większy udział wiązań kowalencyjnych wokół domieszki optycznie aktywnej. Określono zmiany współczynnika intensywności luminescencji Y/B oraz czasu zaniku luminescencji ze stanu ${}^4\text{F}_{9/2}$ Dy^{3+} w funkcji PbX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) w szklach boranowych zawierających PbO i/lub PbX_2 . Stężenie aktywatora (Dy^{3+}) wynosiło 1 %wag. Wyniki badań zamieszczono w tabeli 7.

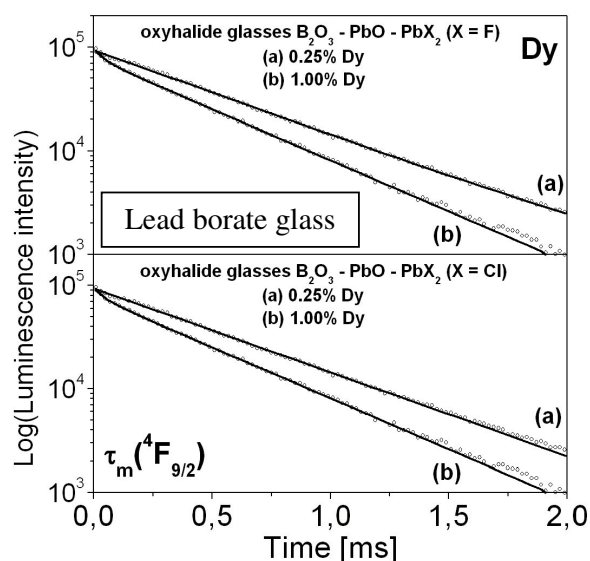
Tabela 7. Wybrane parametry spektroskopowe (λ_p , $\Delta\lambda$, Y/B, τ_m) Dy^{3+} w mieszanych tlenkowo-halogenkowych szklach ołowiowo-boranowych z PbX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$).

| PbX ₂ | Przejście | | | | Y/B | τ _m [ms] |
|------------------|--|---------|---|---------|------|---------------------|
| | ⁴ F _{9/2} - ⁶ H _{13/2} (żółte) | | ⁴ F _{9/2} - ⁶ H _{15/2} (niebieskie) | | | |
| | λ [nm] | Δλ [nm] | λ [nm] | Δλ [nm] | | |
| X = F | 573 | 14 | 479 | 18 | 1.11 | 0.44 |
| X = Cl | 574 | 14 | 479 | 18 | 1.13 | 0.42 |
| X = Br | 574 | 14 | 480 | 18 | 1.32 | 0.40 |

Ze wzrostem stężenia aktywatora (Dy^{3+}) i tlenku metalu ciężkiego (PbO) w składzie szkła wzrasta kowalencyjność wiązań uczestniczących między jonami Dy^{3+} i O^{2-} ; wówczas obserwuje się wzrost parametru intensywności Y/B. Częściowe zastąpienie PbO przez PbX_2 powoduje redukcję parametru Y/B z 1.32 do 1.11 związaną ze wzrostem jonowego charakteru wiązań w kierunku $\text{Br} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{F}$. Dalsze badania wykazały także, że efekt ten jest bardziej widoczny dla układów, w których stężenie aktywatora (Dy^{3+}) jest relatywnie niskie i wynosi 0.25 %wag. Dane przedstawiono w tabeli 8. Dla większych stężeń jonów Dy^{3+} czasy życia poziomu wzbudzonego są krótsze (Rys. 55) i powyższe efekty są mniej widoczne ze względu na większy udział procesów niepromienistego przekazywania energii wzbudzenia, które prowadzą do stężeniowego wygaszania luminescencji.

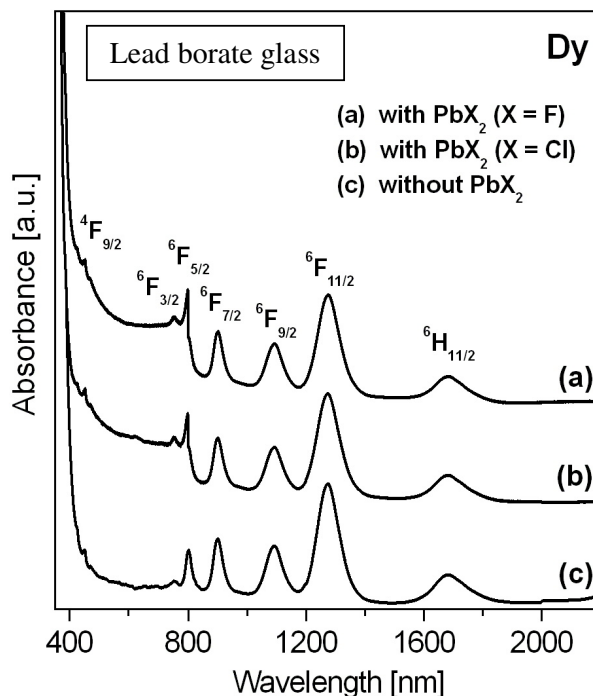
Tabela 8. Współczynniki intensywności luminescencji Y/B oraz czasy życia stanu $^4\text{F}_{9/2}$ Dy^{3+} w funkcji stężenia PbX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$). Stężenie aktywatora wynosi 0.25 %wag.

| % PbX_2 | Y/B | τ_m [μs] |
|---------------------|------|----------------------------|
| X = F | | |
| 9% PbF_2 | 1.18 | 517 |
| 36% PbF_2 | 1.07 | 535 |
| X = Cl | | |
| 9% PbCl_2 | 1.22 | 515 |
| 36% PbCl_2 | 1.11 | 534 |



Rys. 55. Krzywe zaniku luminescencji z poziomu $^4\text{F}_{9/2}$ jonów Dy^{3+} w mieszanych szklach tlenkowo-halogenkowych zawierających różne stężenie aktywatora.

Przeprowadzono badania absorpcyjne, które również potwierdzają wzrost udziału wiązań jonowych będący wynikiem obecności jonów halogenkowych w szklach ołowiowo-boranowych.



Rys. 56. Widma absorpcji jonów Dy^{3+} w szklach ołowiowo-boranowych zawierających halogenek ołowiu PbX_2 ($X = F, Cl$).

Na podstawie widm absorpcji zmierzonych dla jonów Dy^{3+} w ołowiowo-boranowych szklach zawierających halogenek ołowiu PbX_2 (Rys. 56) i poniższego równania [103] obliczono parametry wiązania (β i δ):

$$\delta = [(1 - \beta)/\beta] \times 100$$

gdzie $\beta = \sum_N \beta^*/N$, $\beta^* = \nu_c/\nu_a$, β oznacza przesunięcie położenia pasma, ν_c i ν_a odpowiadają energiom przejść w badanych szklach i akwo-jonie [104], N oznacza liczbę przejść ujętych do obliczeń δ . Dodatni lub ujemny znak dla wartości δ oznacza kowalencyjny lub jonowy charakter wiązań między Dy^{3+} a najbliższym otoczeniem. Wyniki przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Obserwowane położenia pasm absorpcyjnych (w cm^{-1}) i parametry wiązania (β i δ) dla jonów Dy^{3+} w szklach tlenkowych i mieszanych tlenkowo-halogenkowych zawierających PbX_2 ($X = \text{F}$ lub Cl).

| Przejście | $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ | $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ | $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ | Akwo-jon [104] |
|---|----------------------------|--|---|----------------|
| ${}^6\text{H}_{15/2} - {}^4\text{F}_{9/2}$ | 22090 | 22170 | 22250 | 22100 |
| ${}^6\text{H}_{15/2} - {}^6\text{F}_{3/2}$ | 13290 | 13328 | 13335 | 13250 |
| ${}^6\text{H}_{15/2} - {}^6\text{F}_{5/2}$ | 12452 | 12500 | 12543 | 12400 |
| ${}^6\text{H}_{15/2} - {}^6\text{F}_{7/2}$ | 11101 | 11101 | 11104 | 11000 |
| ${}^6\text{H}_{15/2} - {}^6\text{F}_{9/2}$ | 9150 | 9151 | 9148 | 9100 |
| ${}^6\text{H}_{15/2} - {}^6\text{F}_{11/2}$ | 7847 | 7853 | 7837 | 7700 |
| ${}^6\text{H}_{15/2} - {}^6\text{H}_{11/2}$ | 5933 | 5937 | 5941 | 5850 |
| β | 1.0078 | 1.0095 | 1.0104 | |
| δ | -0.77 | -0.94 | -1.03 | |

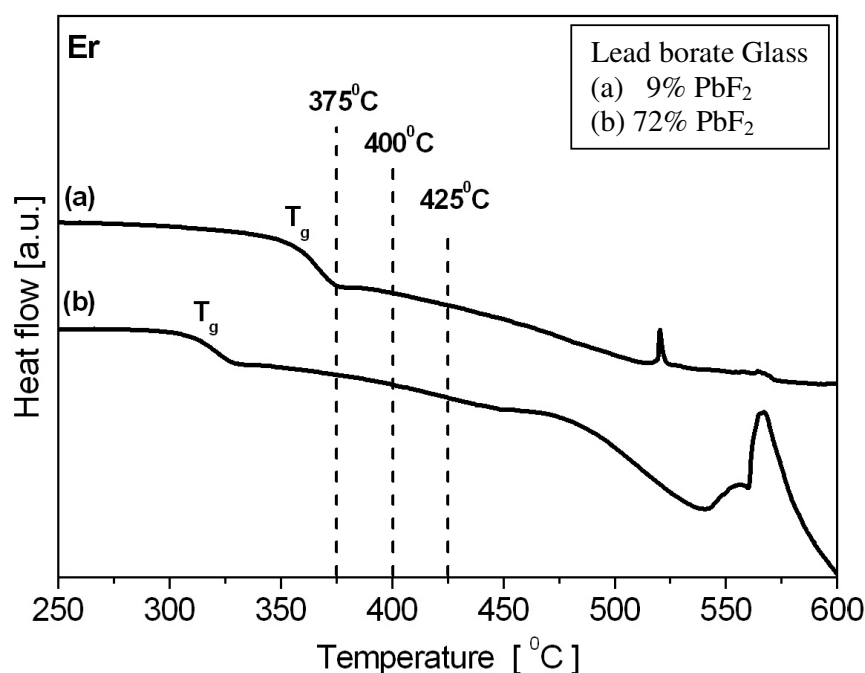
Ujemna wartość parametru δ oznacza przewagę wiązań jonowych we wszystkich badanych szklach i jest związana z obecnością takich form jak $[\text{PbO}_{4/2}]^{2-}$ jak również anionów $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$ zawierających grupy BO_3 i BO_4 , co zostało potwierdzone wcześniej metodą spektroskopii Ramana i w podczerwieni. Częściowe zastąpienie PbO przez PbX_2 powoduje zmianę parametru wiązania δ z -0.77 do -0.94 ($X = \text{Cl}$) i -1.03 ($X = \text{F}$), co oznacza bardziej jonowe otoczenie wokół jonów Dy^{3+} i potwierdza zgodność uzyskanych wyników z badań luminescencyjnych. Jest to kolejny dowód spektroskopowy na obecność jonów halogenkowych X^- ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) w szklach ołowiowo-boranowych zawierających jony lantanowców.

4.4. Obróbka cieplna wyjściowych szkieł

Obróbka cieplna umożliwia przejście ze stanu szklistego do transparentnego układu szklano-ceramicznego i jest skutecznym sposobem na otrzymywanie nowoczesnych materiałów kompozytowych o unikalnych właściwościach optycznych. W wyniku procesu wygrzewania na drodze kontrolowanej temperaturowo częściowej krystalizacji wyjściowych szkieł otrzymuje się transparentne materiały szklano-ceramiczne *TGC* (ang. *Transparent Glass-Ceramics*). Układy TGC stanowią stosunkowo „młoda” grupę materiałów optycznych mających praktyczne zastosowanie w optoelektronice.

Znajomość właściwości termicznych wyjściowych szkieł i ich temperatur charakterystycznych jest nieoceniona przy określeniu parametrów technologicznych wymaganych przy otrzymywaniu materiałów szklano-ceramicznych.

W celu określenia temperatur charakterystycznych wyjściowych szkieł zastosowano metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Krzywe DSC zarejestrowano podczas grzania próbek szkieł z prędkością $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, w ochronnej atmosferze helu. Rys. 57 przedstawia wybrane krzywe DSC dla wyjściowych tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-boranowych domieszkowanych jonami Er^{3+} o niskim (9% wag.) oraz wysokim (72% wag.) stężeniu PbF_2 . Podobne krzywe DSC zarejestrowano dla próbek wyjściowych szkieł ołowiowo-boranowych domieszkowanych pojedynczo jonami Eu^{3+} oraz Dy^{3+} . Metodą DSC określono temperatury charakterystyczne wyjściowych szkieł ołowiowo-boranowych domieszkowanych trójwartościowymi jonami lantanowców, takie jak: temperatura transformacji (zeszklenia) szkła T_g , temperatura początku krystalizacji T_x oraz temperatura, w której przemiana osiąga największą wartość T_p . Różnica między temperaturą początku krystalizacji a temperaturą transformacji jest określana mianem parametru stabilności ΔT . W tabeli 10 zamieszczono temperatury charakterystyczne i parametry stabilności ΔT dla wyjściowych tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-boranowych domieszkowanych pojedynczo jonami Er^{3+} .



Rys. 57. Krzywe DSC tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-boranowych. Linia przerywaną zaznaczono temperatury wygrzewania wyjściowych szkieł.

Tabela 10. Temperatury charakterystyczne i parametry stabilności wyjściowych szkieł ołowiowo-boranowych zawierających jony Er^{3+} .

| PbF_2 [% wag] | T_g [$^{\circ}\text{C}$] | T_x [$^{\circ}\text{C}$] | ΔT [$^{\circ}\text{C}$] |
|------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| 0 | 365 | - | - |
| 9 | 353 | 515 | 162 |
| 72 | 310 | 448 | 138 |

Parametr stabilności ΔT maleje z 162°C (9%) do 138°C (72%) ze wzrostem stężenia PbF_2 . Mimo to parametr stabilności ΔT znacznie przekracza wartość 100°C , co jest szczególnie istotne z punktu widzenia procesu formowania włókien optycznych. Ponadto ze wzrostem stężenia PbF_2 w matrycy boranowej zawierającej jony Er^{3+} maleje temperatura transformacji szkła z $T = 365^{\circ}\text{C}$ (0% PbF_2) do 353°C (9% PbF_2) i 310°C (72% PbF_2). Potwierdzają to również wyniki badań DSC uzyskane dla próbek szkieł domieszkowanych pojedynczo jonami Eu^{3+} (Tabela 11).

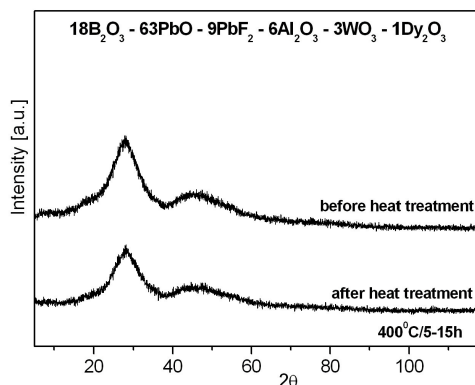
Tabela 11. Temperatury transformacji wyjściowych szkieł ołowiowo-boranowych zawierających jony Eu^{3+} .

| PbF_2 [% wag] | T_g [$^{\circ}\text{C}$] |
|------------------------|------------------------------|
| 0 | 440 |
| 9 | 375 |
| 36 | 351 |
| 72 | 307 |

Znajomość temperatur charakterystycznych (szczególnie temperatury transformacji szkła) umożliwia odpowiednie dobranie temperatury wygrzewania wyjściowych szkieł w celu otrzymania transparentnych materiałów szklano-ceramicznych. Wyjściowe szkła wygrzewano powyżej temperatury transformacji T_g (Rys. 57). Obróbkę cieplną szkieł przeprowadzono w warunkach różnych parametrów (czasu i temperatury) wygrzewania, to jest w temperaturze 375°C , 400°C i 425°C w okresie czasu od 5 do 30 godzin. Tą samą procedurę zastosowano również dla szkieł ołowiowo-boranowych z PbX_2 (gdzie $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) aktywowanych pojedynczo jonami Dy^{3+} . Na podstawie krzywych DSC wyznaczono temperatury transformacji wyjściowych szkieł tlenkowo-halogenkowych, które maleją w kierunku $\text{Br} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{F}$ (patrz tabela 12). Im większy charakter jonowy występujących wiązań w szkłe, tym niższa temperatura zeszklenia takiego układu. Potwierdzają tę hipotezę wcześniej wykonane badania strukturalne szkieł przedstawione we wcześniejszym rozdziale.

W przeciwieństwie do układów domieszkowanych jonami Nd^{3+} lub Er^{3+} (otrzymano fazę krystaliczną PbF_2 o strukturze rombowej) opisanych w części teoretycznej rozprawy doktorskiej (rozdział 2.4), wygrzewanie szkieł aktywowanych pojedynczo jonami Eu^{3+} lub Dy^{3+} w temperaturze $T = 400^\circ\text{C}$ przez różny okres czasu ($t = 5 - 30\text{h}$) nie spowodowało przejścia ze stanu szklistego do stanu szklano-ceramicznego.

W celu weryfikacji badanych układów tlenkowo-halogenkowych, tj. sprawdzenia ich struktury bliskiego zasięgu, użyto metody rentgenowskiej analizy fazowej. Dla wygrzewanych próbek tlenkowo-halogenkowych stwierdzono istnienie jedynie dwóch refleksów różniących się intensywnością o szerokości połówkowej $2\Theta > 20^\circ$, co nadal ewidentnie świadczy o amorficznym charakterze badanych materiałów. Dyfraktogramy próbek nie różniły się w porównaniu do zarejestrowanych dla wyjściowych szkieł przed obróbką cieplną. Przykładowe dyfraktogramy pokazano na rys. 58. Wobec powyższego, szkła wygrzewano w temperaturze wyższej $T = 450^\circ\text{C}$ (tabela 12). Okazało się, że kontrolowana krystalizacja tych szkieł w temperaturze 450°C prowadzi do otrzymania materiałów szklano-ceramicznych. Ze względu na większą tendencję do krystalizacji halogenków (szczególnie fluorków) niż tlenków metali, spodziewano się fluorkowych/halogenkowych wydzielen krystalicznych rozproszonych w tlenkowej matrycy szklistej.



Rys. 58. Dyfraktogramy próbek przed i po obróbce cieplnej ($T = 400^\circ\text{C}$).

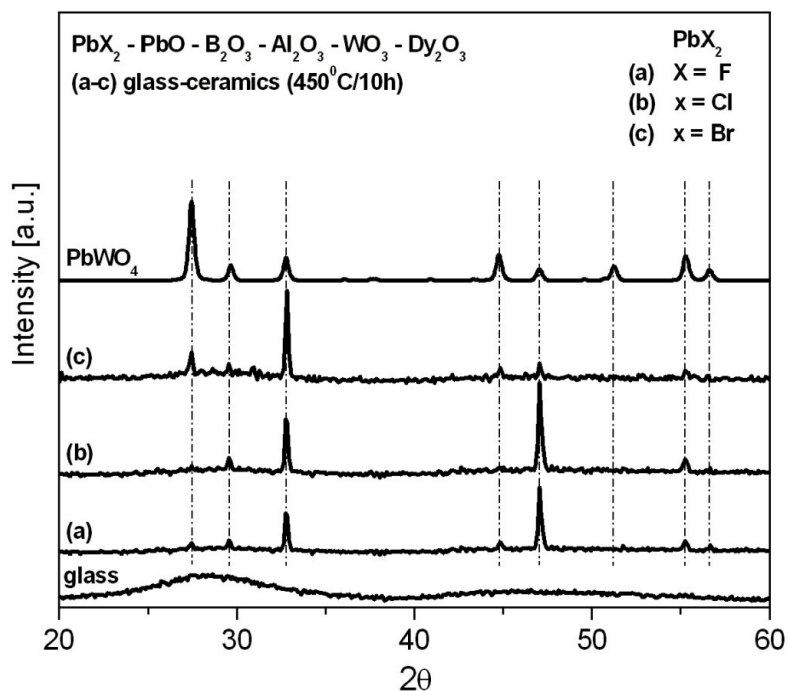
Tabela 12. Temperatury transformacji i warunki wygrzewania ołowiowo-boranowych szkieł z PbX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) domieszkowanych jonami Dy^{3+} .

| PbX_2 | Temperatura transformacji $T_g [^\circ\text{C}]$ | Warunki wygrzewania | |
|-----------------|---|----------------------------------|---------------------|
| | | Temperatura $T [^\circ\text{C}]$ | Czas $t [\text{h}]$ |
| $X = \text{F}$ | 340 | 450 | 5-20 |
| $X = \text{Cl}$ | 375 | 450 | 5-20 |
| $X = \text{Br}$ | 390 | 450 | 5-20 |

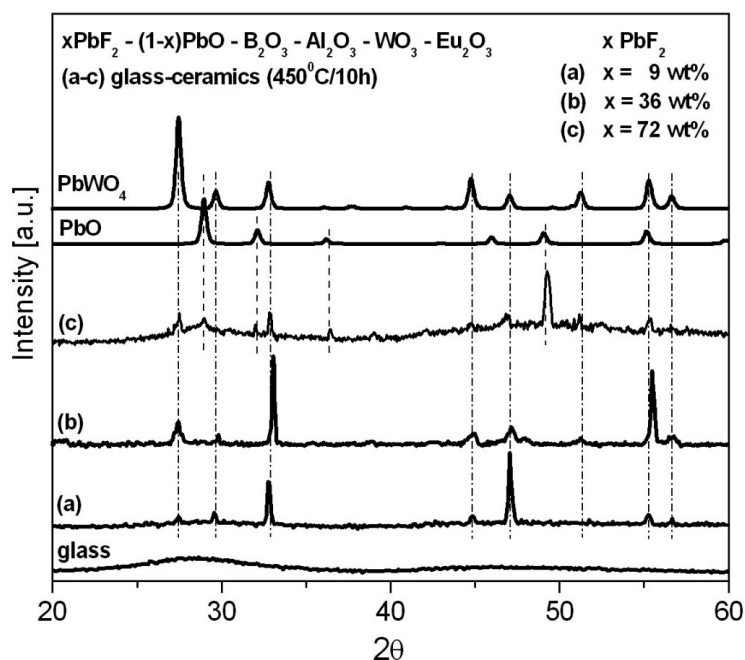
$T_g = 440^\circ\text{C}$ dla szkła tlenkowego

Kontrolowana krystalizacja szkieł tlenkowo-halogenkowych ($450^{\circ}\text{C}/5\text{h}$) prowadzi do formowania krystalitów PbWO_4 o strukturze tetragonalnej (rys. 59). Jest to wynik dość nieoczekiwany, gdyż wspomniane wcześniej halogenki (w szczególności fluorki) mają większą tendencję do krystalizacji niż tlenki metali. Ponadto, stężenie tlenku wolframu w badanych szklach jest bardzo małe, gdyż WO_3 dodawany w małych ilościach wpływa na wzrost intensywności linii emisyjnych jonów lantanowców w szklach [105, 106]. Mimo to, rentgenowska analiza fazowa wykazała istnienie refleksów pochodzących od fazy krystalicznej PbWO_4 (kartoteka PDF-2 nr P190708) niezależnie od rodzaju halogenku ołowiu PbX_2 (gdzie $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) oraz czasów wygrzewania ($t = 5 - 15\text{h}$).

Podobną sytuację zaobserwowano dla szkieł domieszkowanych jonami Eu^{3+} . Analizowano układy o różnym stężeniu PbF_2 . Obróbka cieplna tych szkieł prowadzona w kontrolowanych warunkach temperatury i czasu wygrzewania doprowadziła również do uzyskania materiałów szklano-ceramicznych zawierających fazę PbWO_4 o budowie tetragonalnej (rys. 60). Dla układów o dużym stężeniu fluorku ołowiu PbF_2 (72% wag.) zaobserwowano współobecność dwóch faz krystalicznych PbO i PbWO_4 .

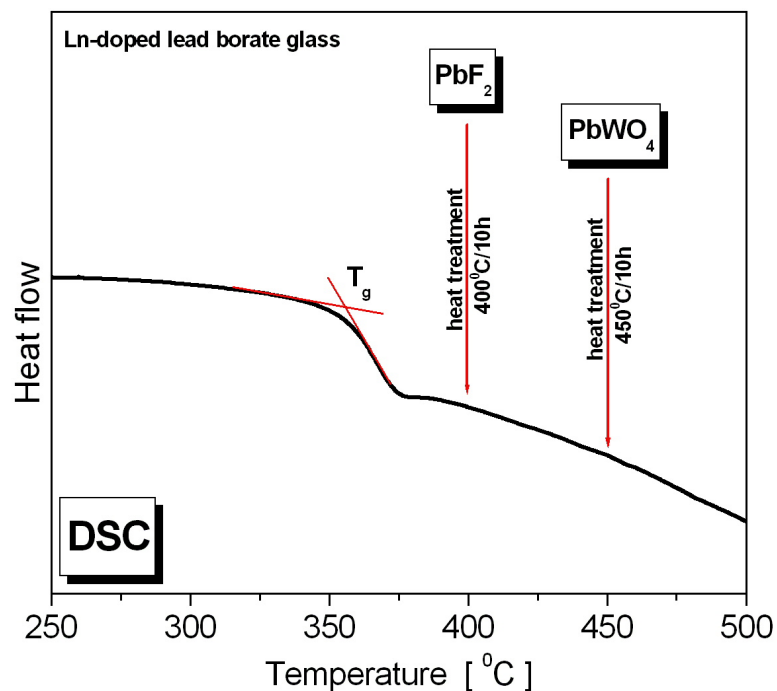


Rys. 59. Dyfraktogramy dla tlenkowo-halogenkowych szkieł ołowiu-boranowych aktywowanych jonami Dy^{3+} przed i po obróbce cieplnej ($T = 400^{\circ}\text{C}$).

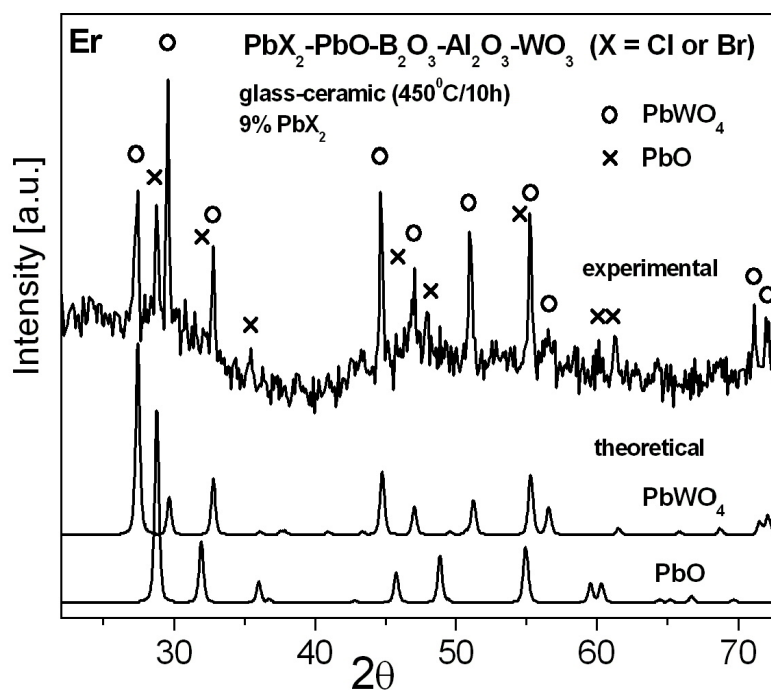


Rys. 60. Dyfraktogramy dla tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-boranowych aktywowanych jonami Eu^{3+} przed i po obróbce cieplnej ($T = 400^\circ\text{C}$).

Odmianą sytuację zaobserwowano dla układów aktywowanych jonami Er^{3+} . Badania przeprowadzono dla próbek szkieł zawierających małe stężenia (9% wag.) halogenku ołowiu PbX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Obróbkę cieplną prowadzono w temperaturach powyżej temperatury transformacji szkła (rys. 61). Wcześniejsze badania wykazały, że wygrzewanie tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-boranowych domieszkowanych jonami Er^{3+} w temperaturze 400°C prowadzi do formowania kryształów fluorku ołowiu PbF_2 o budowie rombowej [107]. Obróbka cieplna wyjściowych szkieł zawierających halogenki ołowiu PbX_2 (gdzie $X = \text{Cl}$ lub Br) prowadzona w tych samych warunkach eksperymentalnych ($T = 400^\circ\text{C}$) niestety nie doprowadziła do uzyskania analogicznych wydzieleni krystalicznych PbCl_2 lub PbBr_2 . W wyniku procesu wygrzewania tych układów w wyższej temperaturze ($T = 450^\circ\text{C}$) otrzymano materiały szklano-ceramiczne zawierające fazę krystaliczną PbWO_4 , niezależnie od rodzaju halogenku ołowiu PbX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}$ lub Br). W przeciwieństwie do układów zawierających jony Dy^{3+} i Eu^{3+} oraz małe stężenia halogenku ołowiu, w układach zawierających jony Er^{3+} są obecne są dwie fazy krystaliczne PbO i PbWO_4 , zidentyfikowane przy pomocy rentgenowskiej analizy fazowej (Rys. 62). Taką sytuację zaobserwowano jedynie dla układu z jonami Eu^{3+} zawierającego duże stężenie fluorku ołowiu PbF_2 (72% wag.), który poddany obróbce cieplnej również zawierał obecność tych samych dwóch faz krystalicznych.



Rys. 61. Krzywa DSC dla tlenkowo-fluorkowego szkła ołowiuowo-boranowego zawierającego jony Er^{3+} .



Rys. 62. Przykładowy dyfraktogram dla szkła tlenkowo-halogenkowego zawierającego jony Er^{3+} po wygrzewaniu (450°C/15h).

Szczegółowa analiza strukturalna wykazała obecność nanokryształów PbWO_4 rozproszonych w transparentnym układzie szklano-ceramicznym zawierającym trójwartościowe jony Er^{3+} . Rozmiar kryształitów oszacowano z równania Scherrera:

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta$$

gdzie: D – rozmiar kryształu, λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego, θ – kąt dyfrakcji, β – poszerzenie linii dyfrakcyjnej mierzone w połowie jej maksymalnego natężenia, K – stała [108].

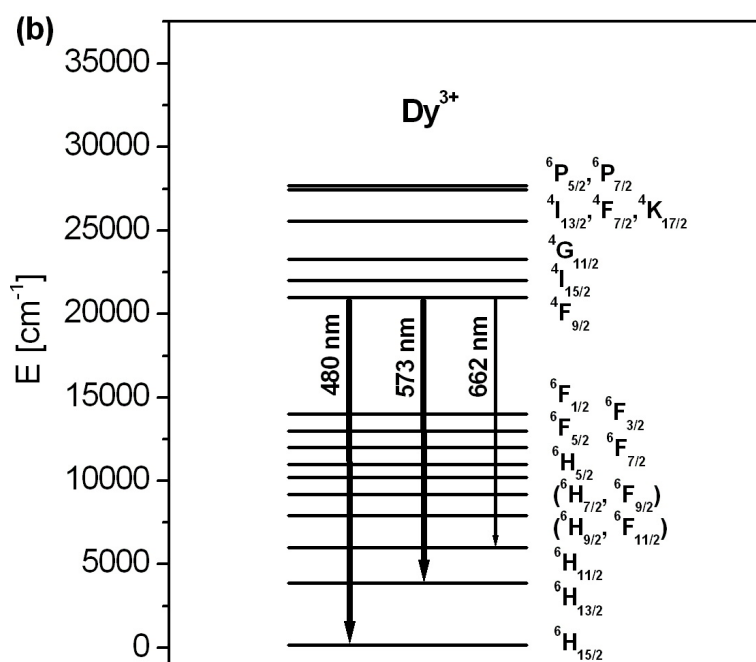
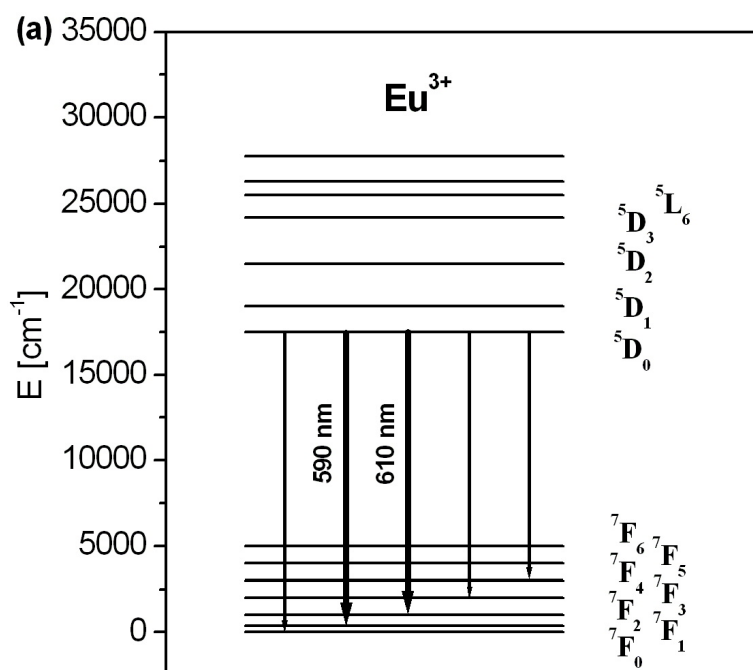
Wielkość kryształitów PbWO_4 oszacowana z równania Scherrera wyniosła 91 nm. Podobne rozmiary uzyskano wcześniej dla nanokryształów PbWO_4 domieszkowanych podwójnie jonami erbu i iterbu otrzymanych metodą hydrotermalną przy różnych wartościach pH [35]. W przeciwieństwie do materiałów szklano-ceramicznych zawierających jony Er^{3+} , rentgenowska analiza fazowa i obliczenia z równania Scherrera wykazały obecność mikrokryształów PbWO_4 ($D \gg 100$ nm) w obydwu badanych układach aktywowanych pojedynczo jonami Dy^{3+} i Eu^{3+} . Oznacza to, że rodzaj użytej domieszki optycznie aktywnej (lantanowce różnią się promieniami jonowymi) ma również wpływ na formujące się w matrycy ołowiowo-boranowej kryształy PbWO_4 i ich rozmiar. Powinno się to również przełożyć na właściwości luminescencyjne jonów lantanowców w tych układach. Kontrolowana krystalizacja szkielek prowadzi do zmian bezpośredniego otoczenia jonów lantanowca (na przykład jonów Dy^{3+}) w wyniku przejścia ze stanu szklistego do szklano-ceramicznego. Zmiany powinny przejawiać się w zmienionych relacjach intensywności pasm luminescencji związanych z głównymi przejściami $^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{13/2}$ oraz $^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{15/2}$ (parametr Y/B) oraz czasach życia poziomu $^4\text{F}_{9/2}$ jonów Dy^{3+} . Wcześniejsze prace dotyczące wygrzewanych szkielek z jonami Dy^{3+} wykazały pewne rozbieżności. Badania przeprowadzone przez Komatsu i współautorów [109] wykazały drastyczną zmianę otoczenia jonów Dy^{3+} w wyniku kontrolowanej krystalizacji szkielek na bazie $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, która prowadziła do znacznego wzrostu parametru Y/B Dy^{3+} . Zupełnie odmienną sytuację obserwowano dla mieszanych szkielek $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CdF}_2\text{-PbF}_2\text{-YF}_3$ po ich wygrzewaniu [110]. Parametr intensywności Y/B (Dy^{3+}) obniżył się z 1.2 (szkło) do wartości 0.6 (szkło-ceramika). Oznacza to, że natura przechodzenia ze stanu szklistego w układ szklano-ceramiczny jest bardziej skomplikowana i zależy od wielu czynników, takich jak między innymi: skład chemiczny, wzajemne relacje składników, stężenia aktywatorów i modyfikatorów, parametry (temperatura i czas) wygrzewania. Konsekwencją tego przejścia jest zmiana właściwości luminescencyjnych, które zostaną omówione w następnym rozdziale.

4.5. Właściwości luminescencyjne materiałów szklano-ceramicznych zawierających fazę krystaliczną PbWO_4 i wybrane jony lantanowców

4.5.1. Luminescencja w zakresie światła widzialnego

Szkła i układy szklano-ceramiczne domieszkowane pojedynczo jonami Eu^{3+} i Dy^{3+} są dobrze znanymi materiałami emitującymi światło w zakresie widzialnym. Materiały aktywowane jonami Eu^{3+} emitują światło o barwie pomarańczowo-czerwonej. Emisja jest związana z dwoma głównymi przejściami $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ (pasmo czerwone) i $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ (pasmo pomarańczowe) jonów Eu^{3+} . Przejście $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ (pasmo emisyjne przy 590 nm) jest natury dipolowo-magnetycznej i słabo zależy od otoczenia krystalograficznego, dlatego stosunek intensywności przejścia dipolowo-elektrycznego $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ (pasmo emisyjne przy 610 nm) do intensywności przejścia dipolowo-magnetycznego $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ znany jako współczynnik intensywności fluorescencji R jest miarą kowalencyjności wiązania między jodem Eu^{3+} i otaczającym go ligandem. Współczynnik R zależy między innymi od rodzaju matrycy szklistej, występujących składników szklotwórczych i ich wzajemnych relacji oraz stężenia modyfikatorów i aktywatora (Eu^{3+}). Jego wartość zmienia się ze zmianą bezpośredniego otoczenia wokół domieszki optycznie aktywnej. Jest to również widoczne przy przejściu ze stanu szklatego w stan szklano-ceramiczny. W związku powyższym, trójwartościowy Eu^{3+} jest wygodnym narzędziem w określeniu lokalnego położenia (symetrii) aktywatora, oszacowania rodzaju występujących wiązań i stopnia oddziaływania między domieszką aktywną a najbliższym otoczeniem. Materiały aktywowane jonami Dy^{3+} wykazują dwa główne pasma emisyjne w zakresie światła niebieskiego i żółtego. Luminescencja przy długości fali około 480 nm i 570 nm jest związana z przejściami $^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{15/2}$ (pasmo niebieskie) i $^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{13/2}$ (pasmo żółte) trójwartościowych jonów Dy^{3+} . Współczynnik intensywności luminescencji Y/B (Dy^{3+}) związany ze stosunkiem intensywności przejścia $^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{13/2}$ do przejścia $^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{15/2}$ pełni podobną funkcję jak współczynnik intensywności fluorescencji R dla jonów Eu^{3+} . Przejścia emisyjne przedstawiono schematycznie na diagramie stanów energetycznych jonów Eu^{3+} i Dy^{3+} (Rys. 63).

Przeprowadzono badania luminescencyjne materiałów szklano-ceramicznych zawierających fazę krystaliczną PbWO_4 i wybrane jony lantanowców (Eu^{3+} , Dy^{3+}). Luminescencję jonów Eu^{3+} i Dy^{3+} w transparentnych układach szklano-ceramicznych porównano z wynikami uzyskanymi dla wyjściowych szkieł ołowiowo-boranowych. Określono wpływ obecności krystalitów PbWO_4 na luminescencję tych układów.

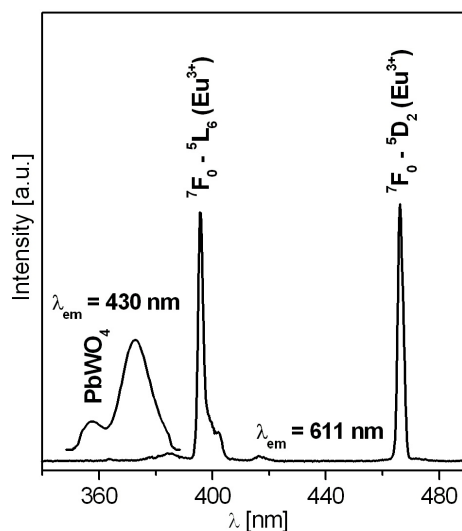


Rys. 63. Diagram stanów energetycznych jonów (a) Eu^{3+} i (b) Dy^{3+} .

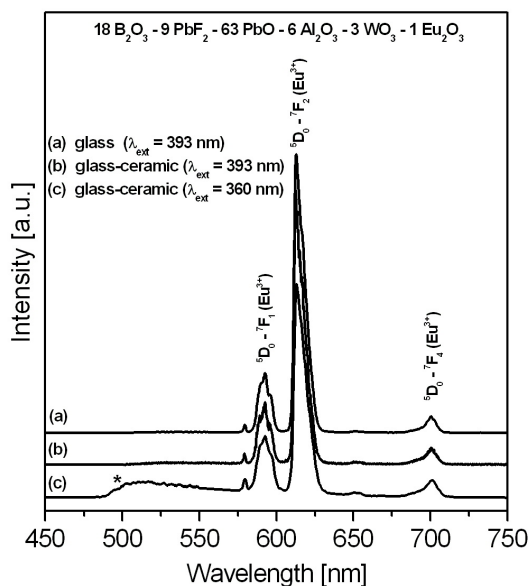
Widma luminescencji układów przed (układ szklisty) i po obróbce cieplnej (materiał szklano-ceramiczny) zbadano przy różnych długościach fali wzbudzenia.

Zarejestrowano widma wzbudzenia w układach szklano-ceramicznych zawierających fazę PbWO_4 i jony Eu^{3+} przy monitorowaniu różnych długości fali emisji (Rys. 64). Widma wzbudzenia monitorowane przy długości fali emisji 611 nm zawierają charakterystyczne pasma związane z przejściami jonów Eu^{3+} . Najbardziej intensywne pasma przy długości fali 393 nm i 464 nm związane są z przejściami ze stanu podstawowego $^7\text{F}_0$ do poziomów wzbudzonych $^5\text{L}_6$ i $^5\text{D}_2$. Relacje intensywności przejścia $^7\text{F}_0 - ^5\text{L}_6$ do przejścia $^7\text{F}_0 - ^5\text{D}_2$ trójwartościowych jonów Eu^{3+} zmieniają się przy przejściu ze stanu szklistego w stan szklano-ceramiczny. Charakterystyczne wąskie linie związane z przejściami jonów lantanowców nie obserwuje się podczas monitorowania przy długości fali emisji około 430 nm. Obserwuje się szerokie oraz niesymetryczne pasmo mające maksima przy około 360 nm i 372 nm. Szczegółowa analiza wykazała, że powyższe pasmo obserwuje się jedynie dla układu po obróbce cieplnej (materiał szklano-ceramiczny), w którym obecne są mikrokryształy PbWO_4 . Nie obserwuje się tego pasma w wyjściowym szkło, co ewidentnie świadczy, że pasmo to jest wyłącznie związane z obecnością PbWO_4 w układzie szklano-ceramicznym.

Zarejestrowano widma luminescencji w układach przed (wyjściowe szkło) i po obróbce cieplnej (materiał szklano-ceramiczny) przy różnych długościach fali wzbudzenia. Widma przedstawiono na rysunku 65.



Rys. 64. Widma wzbudzenia układów szklano-ceramicznych zawierających fazę krystaliczną PbWO_4 i jony Eu^{3+} .

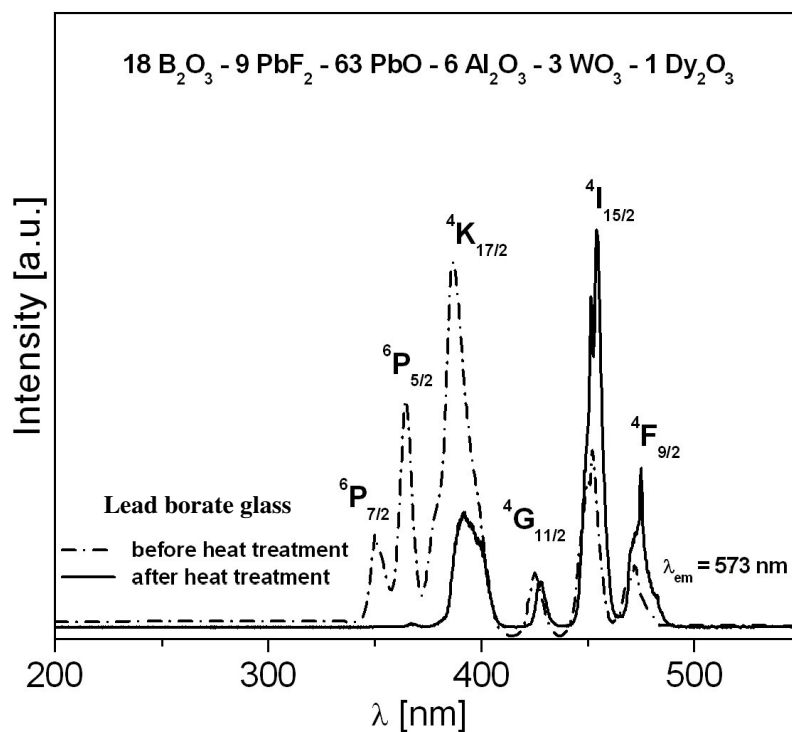


Rys. 65. Widma luminescencji wyjściowych szkieł oraz układów szklano-ceramicznych zawierających fazę krystaliczną PbWO_4 i trójwartościowe jony Eu^{3+} przy różnych długościach fali wzbudzenia.

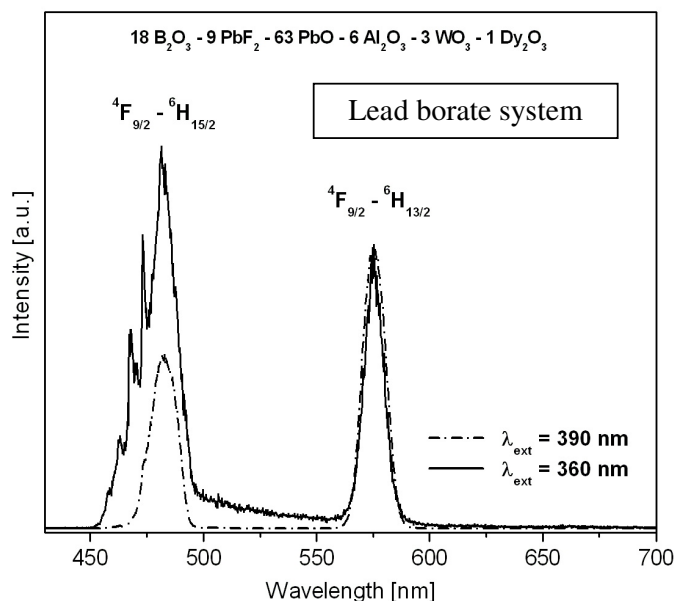
Widma luminescencji wykazują charakterystyczne pasma związane z przejściami $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 4$) podczas wzbudzenia linią 393 nm. Relacja intensywności emisji pasma czerwonego związanego z przejściem $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ do intensywności emisji pasma pomarańczowego związanego z przejściem $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ praktycznie nie zmienia się podczas przejścia ze stanu szklistego w stan szklano-ceramiczny. Świadczy to między innymi o braku obecności jonów domieszki optycznie aktywnej (jonów Eu^{3+}) w fazie krystalicznej PbWO_4 . Widmo luminescencji różni się dla układu szklano-ceramicznego zmierzonego przy wzbudzenia linią 360 nm. Oprócz charakterystycznych wewnątrz-konfiguracyjnych przejść 4f-4f trójwartościowych jonów europu zaobserwowano słabo intensywne, szerokie i niesymetryczne pasmo emisji rozciągające się od około 490 nm do 575 nm. Szczegółowa analiza spektroskopowa jednoznacznie wykazała, że pasmo emisyjne występujące w tym zakresie spektralnym nie jest związane z przejściem 4f-5d dwuwartościowych jonów europu. Dla jonów Eu^{2+} obserwuje się szerokie, symetryczne pasmo luminescencji zwykle w zakresie światła niebieskiego przy około 450 nm i jest obecne w szklach nieorganicznych i innych luminoforach zsyntezowanych w silnie redukujących atmosferach [111-113]. W analizowanych materiałach, szerokie pasmo emisji związane jest ewidentnie z obecnością w układzie fazy krystalicznej PbWO_4 . Pasma tego nie obserwuje się na widmie zarejestrowanym dla wyjściowego szkła.

Rysunek 66 przedstawia widma wzbudzenia jonów Dy^{3+} zarejestrowane w układach przed (wyjściowe szkło) i po obróbce cieplnej (materiał szklano-ceramiczny). Zaobserwowano szereg charakterystycznych pasm, które odpowiadają przejściom ze stanu podstawowego ${}^6\text{H}_{15/2}$ na poziomy wyżej leżące trójwartościowych jonów Dy^{3+} . Najbardziej intensywne pasma przy długości fali 390 nm i 450 nm są związane z przejściami ${}^6\text{H}_{15/2} - {}^4\text{K}_{17/2}$ oraz ${}^6\text{H}_{15/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$. Wzajemne relacje intensywności tych pasm zmieniają się przy przejściu szkła w stan szklano-ceramiczny. Kontrolowana krystalizacja szkła w temperaturze $T = 450^\circ\text{C}$ zmienia bezpośrednie otoczenie wokół jonów Dy^{3+} , o czym ewidentnie świadczą obserwowane zmiany w widmach wzbudzenia zarejestrowanych dla szkła przed i po obróbce cieplnej. Potwierdzają to również badania absorpcyjne wykonane wcześniej dla tych układów [88].

Luminescencję w zakresie widzialnym trójwartościowych jonów Dy^{3+} w szklach przed i po obróbce cieplnej zarejestrowaną przy różnych długościach fali wzbudzenia przedstawiono na rysunku 67.



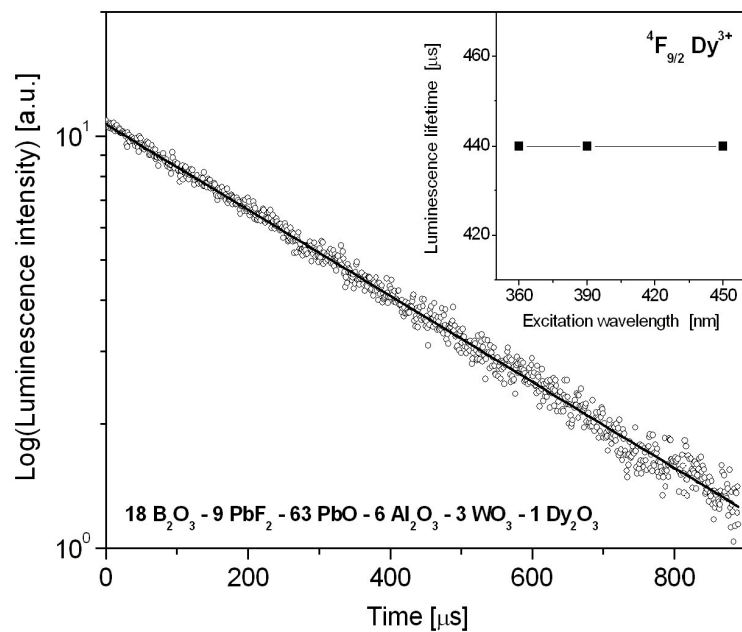
Rys. 66. Widma wzbudzenia jonów Dy^{3+} w wyjściowych szklach i transparentnych układach szklano-ceramicznych zawierających fazę krystaliczną PbWO_4 .



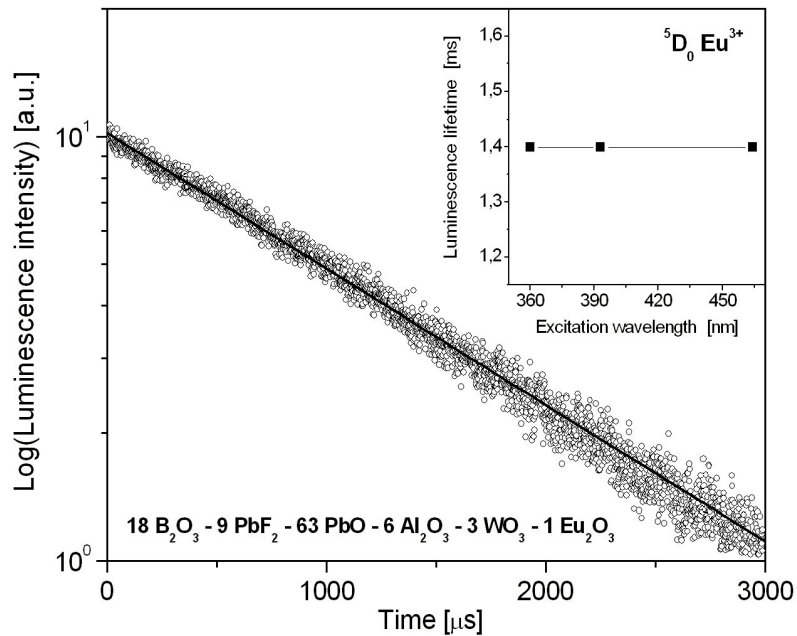
Rys. 67. Widma luminescencji jonów Dy^{3+} w szklach przed i po obróbce cieplnej zarejestrowane przy różnych długościach fali wzbudzenia.

Relacja intensywności dwóch pasm żółtego do niebieskiego związana z przejściami ${}^4\text{F}_{9/2} - {}^6\text{H}_{13/2}$ oraz ${}^4\text{F}_{9/2} - {}^6\text{H}_{15/2}$ jonów Dy^{3+} i wyrażona przez parametr intensywności luminescencji Y/B nie zmienia się dla badanych szkieł przed i po obróbce cieplnej podczas wzbudzenia linią 390 nm. Wzbudzenie linią 360 nm powoduje znaczny wzrost intensywności i poszerzenie pasma niebieskiego związanego z przejściem ${}^4\text{F}_{9/2} - {}^6\text{H}_{15/2}$ trójwartościowych jonów Dy^{3+} zaobserwowane w układzie po obróbce cieplnej (materiał szklano-ceramiczny) w przeciwieństwie do wyjściowego szkła. Efekt ten jest ściśle związany z obecnością mikrokryształów PbWO_4 w transparentnym materiale szklano-ceramicznym.

Przeprowadzono również analizę kinetyki zaniku luminescencji ze stanów wzbudzonych ${}^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}) i ${}^4\text{F}_{9/2}$ (Dy^{3+}) jonów lantanowców w badanych układach przed i po obróbce cieplnej. Typowe krzywe zaniku luminescencji z poziomu ${}^5\text{D}_0$ jonów Eu^{3+} oraz z poziomu ${}^4\text{F}_{9/2}$ jonów Dy^{3+} przedstawiono odpowiednio na rysunkach 68 i 69. Czas życia stanu ${}^4\text{F}_{9/2}$ (Dy^{3+}) w szklach przed i po wygrzewaniu, monitorowany przy różnych długościach fali wzbudzenia nie zmienia się istotnie (lewy górny róg Rys. 68). Oznacza to, że jony Dy^{3+} nie są zawarte w fazie krystalicznej PbWO_4 , lecz nadal pozostają w macierzystej fazie szklistej. Podobną sytuację zaobserwowano dla układu domieszkowanego jonami Eu^{3+} (lewy górny róg Rys. 69).



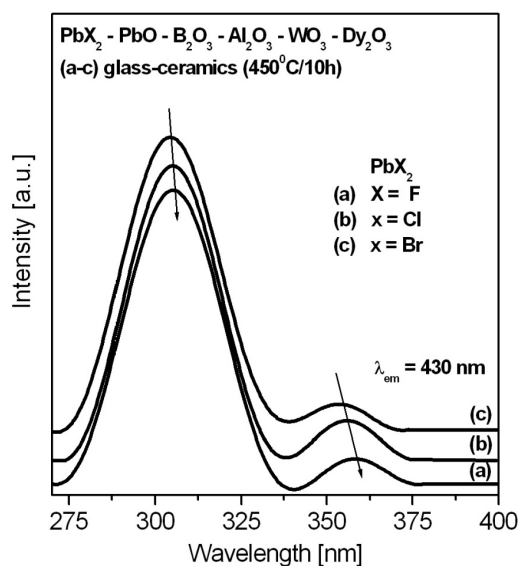
Rys. 68. Krzywa zaniku luminescencji z poziomu $^4F_{9/2}$ jonu Dy^{3+} . W prawym górnym rogu przedstawiono zależność czasu życia $^4F_{9/2}$ od długości fali wzbudzenia.



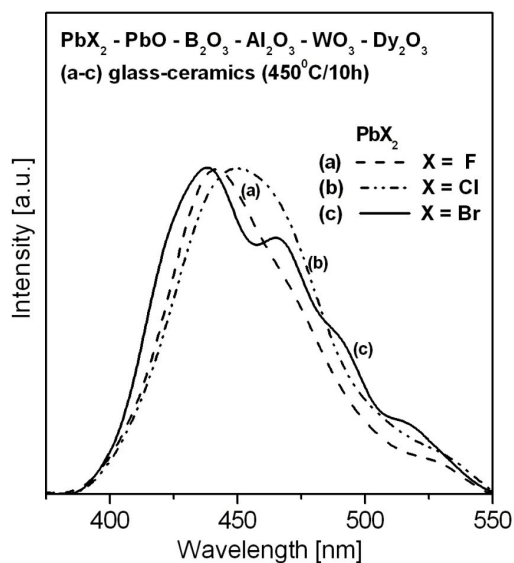
Rys. 69. Krzywa zaniku luminescencji z poziomu 5D_0 jonu Eu^{3+} . W prawym górnym rogu przedstawiono zależność czasu życia 5D_0 od długości fali wzbudzenia.

Reasumując, relacje intensywności pasm luminescencji związanych z przejściami $^5D_0 - ^7F_2$ i $^5D_0 - ^7F_1$ jonów Eu^{3+} oraz $^4F_{9/2} - ^6H_{13/2}$ i $^4F_{9/2} - ^6H_{15/2}$ jonów Dy^{3+} nie zmieniają się podczas przejścia ze stanu szklistego do układu szklano-ceramicznego. Współczynniki intensywności luminescencji R (Eu^{3+}) i Y/B (Dy^{3+}) są praktycznie takie same. Czasy życia luminescencji poziomów wzbudzonych 5D_0 (Eu^{3+}) oraz $^4F_{9/2}$ (Dy^{3+}) w szklach przed i po obróbce cieplnej, monitorowane przy różnych długościach fali wzbudzenia również nie zmieniają się istotnie. Świadczy to między innymi o braku obecności jonów domieszki optycznie aktywnej w mikrokryształach $PbWO_4$. Widma luminescencji różnią się jedynie dla układu szklano-ceramicznego zmierzonego przy wzbudzenia linią 360 nm. Dla transparentnego układu szklano-ceramicznego obserwuje się dodatkowe szerokie i niesymetryczne pasmo emisji oprócz charakterystycznych linii trójwartościowych jonów Eu^{3+} . Wzbudzenie linią 360 nm powoduje znaczny wzrost intensywności i poszerzenie pasma emisji przy około 480 nm związanego z przejściem $^4F_{9/2} - ^6H_{15/2}$ jonów Dy^{3+} . Nie obserwuje się tych pasm emisji w wyjściowych szklach ołowiowo-boranowych. Zasadnicze pytanie, które się nasuwa to co jest przyczyną tych zmian. Odpowiedź dają widma luminescencji zarejestrowane podczas wzbudzenia w obszarze spektralnym, w którym nie występują pasma absorpcyjne trójwartościowych jonów lantanowców (Eu^{3+} , Dy^{3+}).

Rysunek 70 przedstawia widma wzbudzenia dla tlenkowo-halogenkowych materiałów szklano-ceramicznych zawierających mikrokryształy $PbWO_4$ i jony Dy^{3+} , które były monitorowane długością fali emisji 430 nm. Stężenie składnika PbX_2 (gdzie $X = F, Cl, Br$) wynosiło 9% wag. Niezależnie od składnika PbX_2 , zaobserwowano dwa pasma przy 310 nm oraz 360 nm, które przypisuje się kryształom $PbWO_4$. Zgodnie z danymi literaturowymi, główne i najbardziej intensywne pasmo przy około 310 nm związane jest z obecnością fazy krystalicznej $PbWO_4$ [21, 114]. Pasma odpowiada wzbudzeniu ekscytanu [114] i może być przesunięte w stronę krótszych fal [21]. Obydwa pasma nie są obserwowane dla wyjściowych szkieł. Analizując widma można również zauważyć, że pasma są przesunięte w stronę dłuższych fal, gdy rozpatrujemy układy zawierające halogenek ołowiu w kierunku $Br \rightarrow Cl \rightarrow F$. Wspomniane materiały szklano-ceramiczne zawierają również domieszki optycznie aktywne (jony Dy^{3+}), które emitują światło w zakresie widzialnym. Z tego powodu, układy szklano-ceramiczne zostały również wzbudzone w zakresie spektralnym ($\lambda_{exc} = 310$ nm), w którym nie występują charakterystyczne pasma związane z przejściami elektronowymi 4f-4f trójwartościowych jonów Dy^{3+} .



Rys. 70. Widma wzbudzenia tlenkowo-halogenkowych układów szklano-ceramicznych zawierających PbWO₄ i jony Dy³⁺ monitorowane długością fali emisji 430 nm.



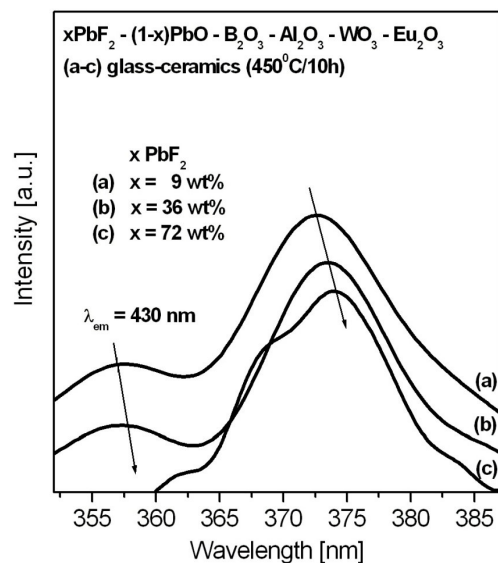
Rys. 71. Widma emisji tlenkowo-halogenkowych układów szklano-ceramicznych zawierających PbWO₄ i jony Dy³⁺ podczas wzbudzenia linią 360 nm.

Tabela 13. Szerokości spektralne pasma emisyjnego dla tlenkowo-halogenkowych układów zawierających PbWO₄ i jony Dy³⁺. Stężenie PbX₂ wynosiło 9% wag.

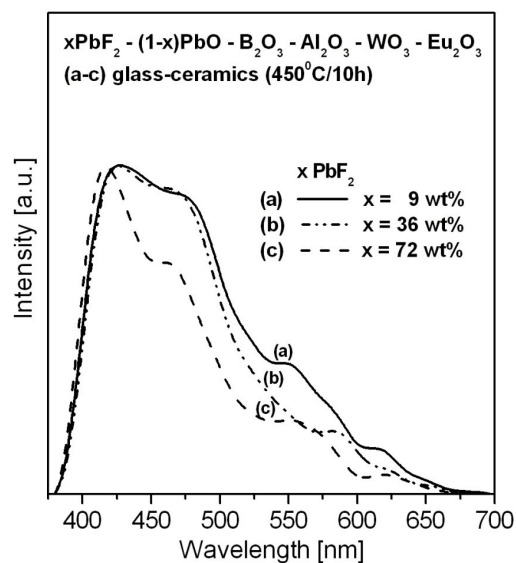
| yPbX ₂ | λ_p [nm] | $\Delta\lambda$ [nm] |
|-------------------|------------------|----------------------|
| X = F | 441.5 | 60.0 |
| X = Cl | 450.0 | 64.5 |
| X = Br | 438.0 | 74.5 |

Rysunek 71 przedstawia widma luminescencji dla materiałów szklano-ceramicznych zawierających mikrokryształy PbWO_4 i jony Dy^{3+} podczas wzbudzenia linią 310 nm. Zaobserwowano niebieską emisję pochodzącą od fazy PbWO_4 obecnej w układzie po obróbce cieplnej. Kształt i położenie pasma jest typowe dla układów zawierających fazę krystaliczną PbWO_4 [21,28,33]. Tego efektu nie obserwuje się w wyjściowych szklach. Otrzymane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi dla nanokrystalicznych proszków PbWO_4 [28] oraz monokryształów PbWO_4 aktywowanych jonami Dy^{3+} [5].

Z literatury wiadomo, że szerokopasmowa luminescencja pochodząca od fazy PbWO_4 może być złożona z kilku linii emisyjnych w zakresie niebieskim, zielonym oraz czerwonym, ale ich pochodzenie jest wciąż nieznane i nadal dyskutowane [114]. Sugeruje się, że niebieska luminescencja przy około 430 nm pochodząca od kryształów PbWO_4 jest związana z przejściem promienistym grupy tetragonalnej $[\text{WO}_4^{2-}]$ [28], natomiast zielona emisja przy około 500 nm pochodzi od centrów defektów WO_3 [1]. Można również zauważyć, że szerokość spektralna niebieskiego pasma emisyjnego maleje z $\Delta\lambda = 74.4$ nm ($X = \text{Br}$) do 64.4 nm ($X = \text{Cl}$) i 60 nm ($X = \text{F}$) dla badanych układów szklano-ceramicznych w kierunku $\text{Br} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{F}$ (tabela 13). Elektroujemność anionów F^- , Cl^- , Br^- wynosi odpowiednio 4.0, 3.0 and 2.8. Biorąc to pod uwagę można stwierdzić, jony Pb^{2+} tworzą bardziej jonowe wiązania z najbliższymi sąsiadującymi jonami halogenkowymi X^- w kierunku $\text{Br} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{F}$. Efektem tego jest redukcja szerokości spektralnej pasma emisyjnego związanego z fazą PbWO_4 . Wartym podkreślenia jest również to, że efektów tych nie można zaobserwować w układach zawierających czystą fazę krystaliczną PbWO_4 . Oznacza to, że jony halogenkowe X^- ($X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$) są również obecne w zdeformowanej strukturze krystalicznej PbWO_4 wpływając na jej właściwości luminescencyjne. Potwierdzają ten fakt również doniesienia literaturowe, w których stwierdzono znaczny wpływ jonów F^- , Cl^- , I^- oraz S^{2-} na właściwości scyntylacyjne kryształów PbWO_4 [115]. Uzyskane wyniki pozwalają na odpowiedź, dlaczego intensywność i szerokość pasma emisyjnego w zakresie niebieskim związanego z przejściem $^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{15/2}$ (Dy^{3+}) wzrasta w układach szklano-ceramicznych podczas wzbudzenia linią 360 nm, a pozostaje taka sama przy wzbudzeniu linią 390 nm. Zastosowanie długości fali 360 nm powoduje jednoczesne wzbudzenie jonów Dy^{3+} oraz PbWO_4 . Efektem tego jest bardziej intensywne i poszerzone pasmo emisyjne w zakresie niebieskim. Podobne zachowanie wykazują układy zawierające PbWO_4 i jony Eu^{3+} . Widma wzbudzenia i emisji w tych układach są przedstawione na rysunkach 33 i 34.



Rys. 72. Widma wzbudzenia tlenkowo-fluorkowych układów szklano-ceramicznych zawierających PbWO_4 i jony Eu^{3+} monitorowane długością fali emisji 430 nm.



Rys. 73. Widma emisji tlenkowo-fluorkowych układów szklano-ceramicznych zawierających PbWO_4 i jony Eu^{3+} podczas wzbudzenia linią 360 nm.

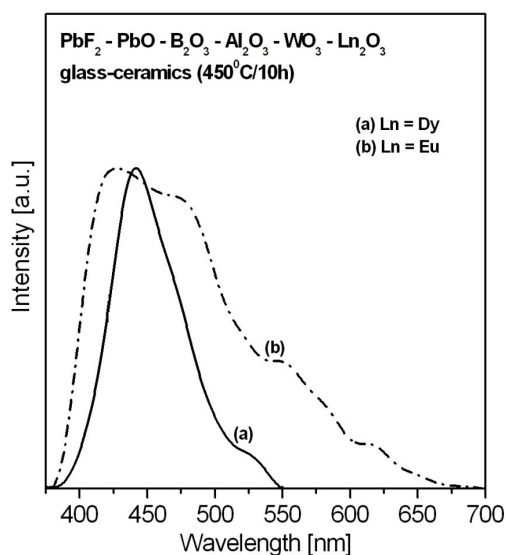
Tabela 14. Szerokości spektralne pasma emisyjnego dla tlenkowo-fluorkowych układów zawierających PbWO_4 i jony Eu^{3+} .

| $y\text{PbF}_2$ | λ_p [nm] | $\Delta\lambda$ [nm] |
|-----------------------|------------------|----------------------|
| $y = 9 \text{ wt\%}$ | 427.0 | 117.5 |
| $y = 36 \text{ wt\%}$ | 426.5 | 105.5 |
| $y = 72 \text{ wt\%}$ | 417.0 | 91.5 |

Wcześniejsze badania dla monokryształów PbWO_4 wykazały, że obecność fluorku ołowiu PbF_2 wpływa na ich strukturę, stabilność i właściwości scyntylacyjne [6]. Został zaproponowany mechanizm domieszkowania jonów Cr^{3+} , które z pomocą jonów fluorkowych F^- zajmują pozycje W^{6+} w kryształach PbWO_4 [116].

Badania przeprowadzone dla materiałów szklano-ceramicznych zawierających fazę PbWO_4 i trójwartościowe jony Eu^{3+} wykazały również znaczący wpływ stężenia PbF_2 na właściwości luminescencyjne tych układów. Widma wzbudzenia były monitorowane długością fali emisji 430 nm (rys. 72). Stężenie PbF_2 w badanych układach zmieniało od 9 do 72% wag. Szczegółowa analiza spektroskopowa tych układów wykazała, że widma wzbudzenia zawierają również dwa charakterystyczne pasma odpowiedzialne za obecność fazy krystalicznej PbWO_4 , ale są one przesunięte w stronę dłuższych fal w porównaniu do wcześniej analizowanych widm dla układów szklano-ceramicznych zawierających halogenek ołowiu PbX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) oraz jony Dy^{3+} (rys. 70). Można także zauważyć, że widma wzbudzenia są przesunięte w stronę dłuższych fal ze wzrostem stężenia PbF_2 w badanym układzie. Widma luminescencji przedstawione na rysunku 73 zmierzono podczas selektywnego wzbudzenia w zakresie UV, w którym nie występują charakterystyczne pasma związane z przejściami elektronowymi 4f-4f trójwartościowych jonów Eu^{3+} . Podobnie jak dla tlenkowo-halogenkowych układów zawierających PbX_2 i jony Dy^{3+} (rys. 71), widma zawierają szerokie pasma emisji rozciągające się od zakresu niebieskiego do prawie 700 nm, które są typowe dla fazy krystalicznej PbWO_4 . Szerokość tego pasma zmniejsza się z 117.5 nm (9% wag.) do 105.5 nm (36% wag.) i 91.5 nm (72% wag.) ze wzrostem stężenia PbF_2 (tabela 14). Liczba wiązań jonowych w badanym układzie między jonami Pb^{2+} oraz najbliższymi sąsiadami jonami fluorkowymi F^- zaczyna rosnąć ze wzrostem stężenia fluorku ołowiu PbF_2 . Konsekwencją spektroskopową jest redukcja szerokości spektralnej pasma emisji w zakresie niebieskim. Jest to również ewidentny dowód, że jony fluorkowe F^- są obecne w zdeformowanej strukturze kryształów PbWO_4 .

Porównując widma emisji dla układów szklano-ceramicznych (9% wag. PbF_2) zawierających fazę PbWO_4 , ale różne domieszki optycznie aktywne (Eu^{3+} lub Dy^{3+}) warto zauważyć, że szerokości spektralne pasma emisyjnego w zakresie niebieskim się znacznie się różnią (rys. 74). Dla układów z jonami Dy^{3+} szerokość spektralna pasma wynosi $\Delta\lambda = 60$ nm, natomiast dla układów z jonami Eu^{3+} wynosi $\Delta\lambda = 117.5$ nm (tabela 15). Oznacza to, że właściwości luminescencyjne mikrokryształów PbWO_4 zależą również od rodzaju obecnej w układzie domieszki optycznie aktywnej.



Rys. 74. Widma emisji tlenkowo-fluorkowych układów szklano-ceramicznych zawierających PbWO_4 i jony Eu^{3+} podczas wzbudzenia linią 360 nm.

Tabela 15. Szerokości spektralne pasma emisyjnego tlenkowo-fluorkowych układów zawierających PbWO_4 i jony Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}$ lub Dy). Stężenie PbF_2 wynosi 9% wag.

| Ln | λ_p [nm] | $\Delta\lambda$ [nm] |
|-------------|------------------|----------------------|
| Dy | 441.5 | 60.0 |
| Eu | 427.0 | 117.5 |

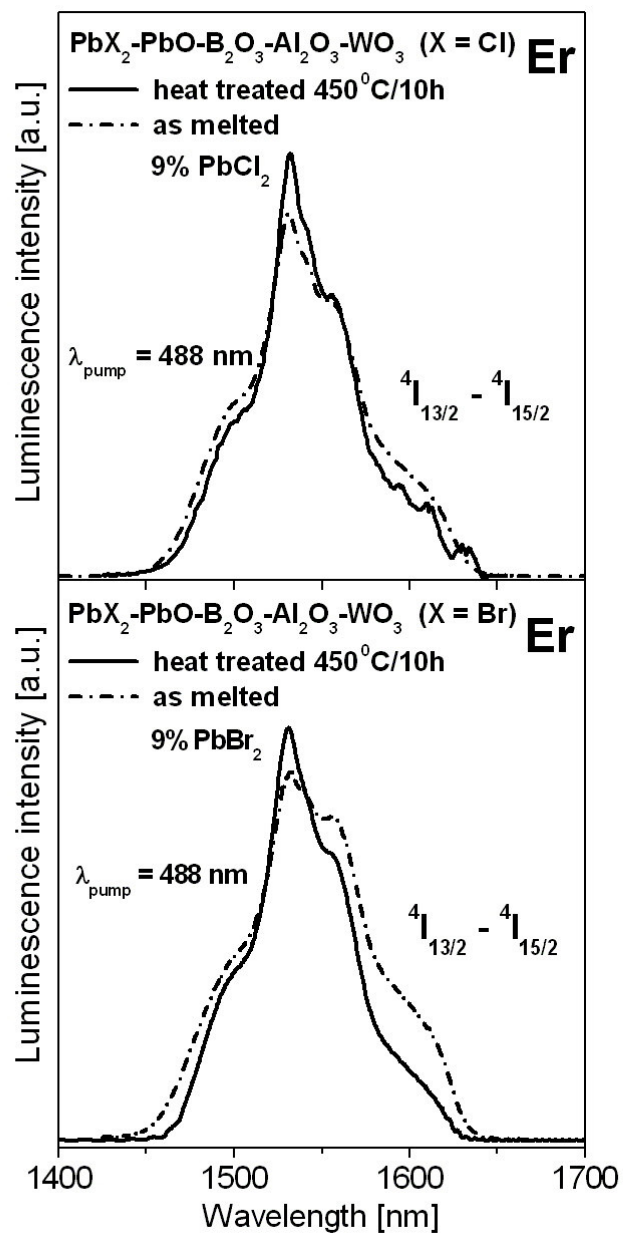
Opisane powyżej badania układów szklano-ceramicznych zawierających Eu^{3+} i Dy^{3+} potwierdziły obecność mikrokryształów PbWO_4 [117, 118]. Dla układów z jonami Eu^{3+} nie stwierdzono jednak procesu transferu energii wzbudzenia między PbWO_4 a jonami lantanowca. Krzywe zaniku luminescencji ze stanu $^5\text{D}_0$ Eu^{3+} pozostawały niezmiennie w porównaniu do wyjściowego szkła. W przeciwieństwie do monokryształów $\text{PbWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ otrzymanych metodą Bridgmana [5], nie obserwuje się również przekazania energii wzbudzenia z PbWO_4 do jonów Dy^{3+} . Świadczy o tym brak zmian w kinetyce zaniku emisji ze stanu $^4\text{F}_{9/2}$ Dy^{3+} . Dość duża odległość między jonami aktywatora (Dy^{3+}) a PbWO_4 jest prawdopodobnie przyczyną takiego zachowania, ponieważ trójwartościowe jony dysprozu nie są zawarte w fazie krystalicznej. Pojawia się zatem uzasadnione pytanie, czy jest możliwa obecność jonów lantanowców w fazie krystalicznej PbWO_4 . Odpowiedź jest pozytywna. Obserwuje się to w tych samych układach wygrzewanych w temperaturze 450°C , ale domieszkowanych jonami Er^{3+} . Zagadnienia te zostaną omówione w następnym rozdziale pracy doktorskiej.

4.5.2. Luminescencja w zakresie bliskiej podczerwieni

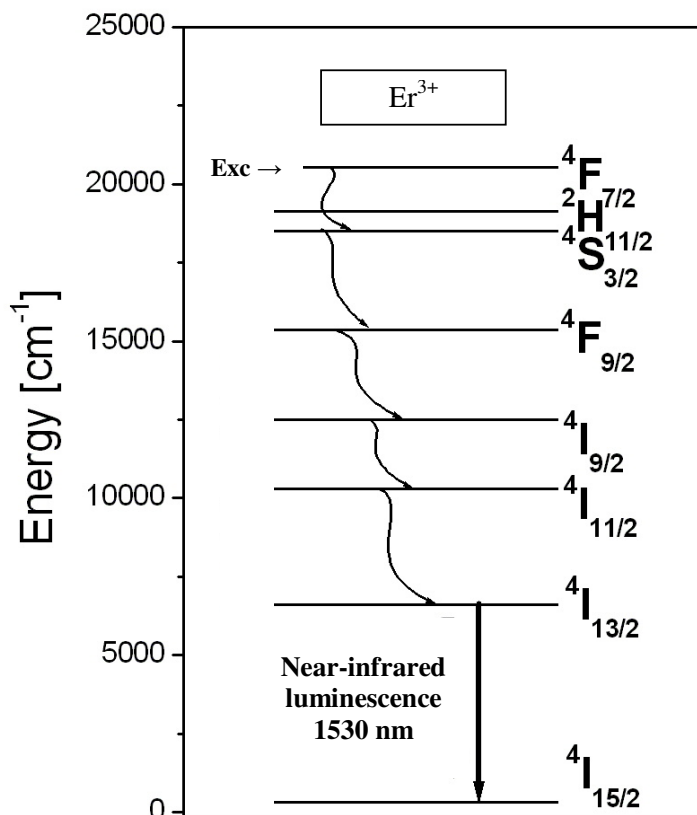
Jony Er^{3+} posiadają strukturę stanów energetycznych, która umożliwia generowanie światła laserowego w zakresie bliskiej podczerwieni oraz konwersję promieniowania podczerwonego na światło widzialne. W wyjściowych szklach ołowiowo-boranowych nie obserwuje się przejść promienistych z wyższych stanów wzbudzonych jonów Er^{3+} , ze względu na relatywnie wysokie drgania własne matrycy. Są one głównym powodem znacznego udziału przejść niepromienistych w relaksacji stanów wzbudzonych Er^{3+} . Przy wzbudzeniu stanu $^4\text{S}_{3/2}$ następuje szybkie niepromieniste przejście do stanu $^4\text{I}_{13/2}$, z którego obserwuje się emisję przy około 1500 nm. Podczerwona luminescencja odpowiada głównemu przejściu laserowemu $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ jonów Er^{3+} w zakresie tzw. trzeciego okna telekomunikacyjnego [119-121].

Wykonano szczegółowe badania luminescencyjne materiałów szklano-ceramicznych zawierających jony Er^{3+} , w których wykazano obecność dwóch faz krystalicznych PbWO_4 i PbO przy pomocy rentgenowskiej analizy fazowej (rozdział 1.4). Dalsze badania strukturalne potwierdziły obecność nanokryształów PbWO_4 rozproszonych w matrycy ołowiowo-boranowej. W odróżnieniu od układów szklano-ceramicznych z jonami Eu^{3+} lub Dy^{3+} , zaobserwowano kryształy PbWO_4 w skali nanometrycznej. Wielkość kryształitów PbWO_4 oszacowana z równania Scherrera (rozdział 4.4) wyniosła poniżej 100 nm ($D = 91$ nm). Zarejestrowano widma emisji w bliskiej podczerwieni związane z głównym przejściem laserowym $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ jonów Er^{3+} w układach szklano-ceramicznych ($450^\circ\text{C}/10\text{h}$) z PbX_2 (gdzie $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) zawierających fazy krystaliczne PbO i PbWO_4 . Rysunek 75 przedstawia wybrane widma emisji jonów Er^{3+} w układach szklano-ceramicznych zawierających PbCl_2 i PbBr_2 (9% wag.) i porównano do widm zmierzonych dla wyjściowych szkieł. Podobny charakter mają widma luminescencji jonów Er^{3+} zarejestrowane dla układu z PbF_2 przed i po obróbce cieplnej. Widma emisji jonów Er^{3+} zarejestrowano podczas wzbudzenia linią 488 nm. Przejście $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ pokazano na diagramie stanów energetycznych jonów Er^{3+} (rys. 76).

W obu przypadkach przedstawionych na rysunku 75 widma emisyjne w zakresie bliskiej podczerwieni jonów Er^{3+} w układach poddanych procesowi obróbki cieplnej są bardziej intensywne i zawężone w porównaniu do wyjściowych szkieł. Fakt ten niewątpliwie świadczy o zmianie lokalnej struktury (zmianie bezpośredniego otoczenia jonów aktywatora) w wyniku przemiany wyjściowego szkła w transparentny materiał szklano-ceramiczny.

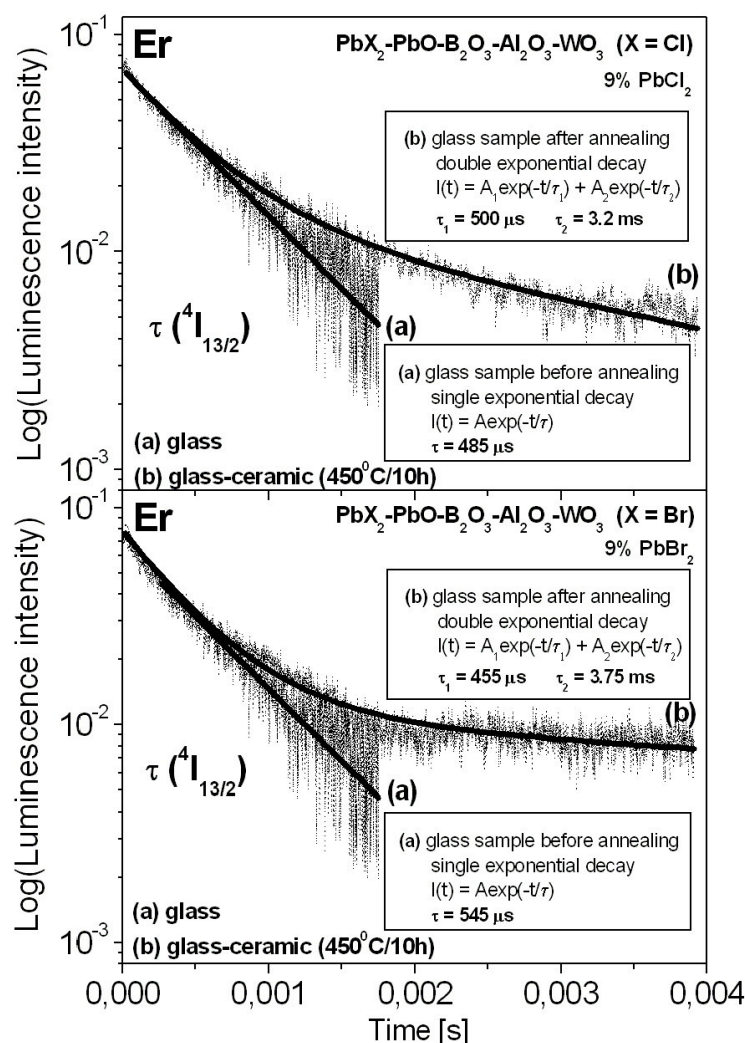


Rys. 75. Widma luminescencji w zakresie bliskiej podczerwieni jonów Er^{3+} zmierzone dla wyjściowych szkieł i materiałów szklano-ceramicznych.



Rys. 76. Diagram stanów energetycznych jonów Er^{3+} .

Zbadano kinetykę zaniku luminescencji z poziomu wzbudzonego $^4\text{I}_{13/2}$ jonów Er^{3+} . W przypadku opisanego w części teoretycznej tlenkowo-fluorkowego materiału szklano-ceramicznego ($400^\circ\text{C}/15\text{h}$) zawierającego kryształy PbF_2 o budowie rombowej, czas życia luminescencji stanu $^4\text{I}_{13/2}$ (Er^{3+}) zmienia się nieznacznie z $600\ \mu\text{s}$ do $670\ \mu\text{s}$, co oznacza, że niewielka część jonów lantanowców jest zawarta w fazie krystalicznej. Całkowicie odmienną sytuację zaobserwowano w materiałach szklano-ceramicznych zawierających nanokryształy PbWO_4 . Rysunek 77 przedstawia krzywe zaniku emisji ze stanu $^4\text{I}_{13/2}$ jonów Er^{3+} w układach przed i po obróbce cieplnej ($450^\circ\text{C}/15\text{h}$). Charakter krzywych zaniku luminescencji z poziomu wzbudzonego $^4\text{I}_{13/2}$ trójwartościowych jonów Er^{3+} zmienia się z eksponencjalnego na nieeksponecjalny przy przejściu z układu szklatego w stan szklano-ceramiczny.



Rys. 77. Krzywe zaniku luminescencji ze stanu wzbudzonego $^4I_{13/2}$ trójwartościowych jonów Er^{3+} w układach przed i po obróbce cieplnej ($450^{\circ}C/10h$).

Szczegółowa analiza kinetyki zaniku luminescencji układów szklano-ceramicznych ($450^{\circ}C/10h$) z $PbCl_2$ lub $PbBr_2$ wykazała częściową obecność domieszki optycznie aktywnej (jonów Er^{3+}) w fazie krystalicznej $PbWO_4$. Zanik eksponencjalny z typowym czasem życia dla górnego poziomu laserowego $^4I_{13/2}$ trójwartościowych jonów Er^{3+} był obserwowany w wyjściowym szkle (przed obróbką cieplną). Po obróbce cieplnej, zanik luminescencji w układzie z $PbCl_2$ był nieeksponencjalny z czasami życia $500\ \mu s$ (czas życia dla jonów Er^{3+} zawartych w macierzystej fazie szklistej) i $3.2\ ms$ - to czas życia dla jonów Er^{3+} zawartych w fazie nanokrystalicznej $PbWO_4$. Dla układu z $PbBr_2$, czasy życia wynosiły odpowiednio $455\ \mu s$ i $3.75\ ms$. Podobny czas życia ($\tau = 3.5\ ms$) zmierzono dla stanu $^4I_{13/2}$ jonów Er^{3+} w monokryształach $PbWO_4$ [122].

Uzyskane parametry spektroskopowe trójwartościowych jonów Er^{3+} w materiałach szklano-ceramicznych zawierających nanokryształy PbWO_4 [123] są niezwykle korzystne z punktu widzenia zastosowań w telekomunikacji, jako wzmacniacze optyczne i źródła promieniowania w zakresie bliskiej podczerwieni.

5. Podsumowanie i wnioski

1. Wyjściowe szkła ołowiowo-boranowe poddano obróbce cieplnej w celu otrzymania transparentnych materiałów szklano-ceramicznych. Rentgenowska analiza fazowa potwierdziła obecność fazy krystalicznej PbWO_4 . W materiałach szklano-ceramicznych domieszkowanych jonami Er^{3+} stwierdzono obecność kryształów PbWO_4 w skali nanometrycznej ($D = 91 \text{ nm}$), w przeciwieństwie do układów z jonami Eu^{3+} lub Dy^{3+} zawierających mikrokryształy PbWO_4 ($D \ll 100 \text{ nm}$). Obecność fazy krystalicznej PbWO_4 potwierdzono również przy pomocy widm wzbudzenia i emisji.

2. Przeprowadzono badania luminescencyjne materiałów szklano-ceramicznych zawierających PbWO_4 i wybrane jony lantanowców (Eu^{3+} , Dy^{3+}) w zakresie światła widzialnego. Widma emisji jonów lantanowców oraz kinetyka ich zaniku nie zmieniają się w układach szklano-ceramicznych w porównaniu do wyjściowych szkieł. Świadczy to o braku obecności domieszki optycznie aktywnej w mikrokryształach PbWO_4 . Widma emisji różnią się jedynie dla materiałów szklano-ceramicznych zmierzonych podczas wzbudzenia linią 360 nm. Dla transparentnego układu szklano-ceramicznego obserwuje się dodatkowe szerokie pasmo luminescencji w zakresie niebieskim związane z obecnością fazy krystalicznej PbWO_4 oprócz charakterystycznych wąskich linii emisyjnych odpowiedzialnych za przejścia $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_J$ trójwartościowych jonów Eu^{3+} . Zastosowanie długości fali 360 nm powoduje również jednoczesne wzbudzenie jonów Dy^{3+} oraz PbWO_4 . Efektem tego jest bardziej intensywne i poszerzone pasmo emisyjne w zakresie niebieskim związane z przejściem $^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{15/2}$ jonów Dy^{3+} . Efekty te nie występują w wyjściowych szklach z powodu braku obecności fazy PbWO_4 .

3. Przeprowadzono badania luminescencyjne materiałów szklano-ceramicznych zawierających fazę krystaliczną PbWO_4 i jony Er^{3+} w zakresie bliskiej podczerwieni. Widma luminescencji przy 1530 nm odpowiadają przejściu $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ jonów Er^{3+} . Widma luminescencyjne jonów Er^{3+} w układach szklano-ceramicznych są bardziej intensywne i zawężone w porównaniu do wyjściowych szkieł. Analiza kinetyki zaniku luminescencji wykazała częściową obecność jonów Er^{3+} w nanokryształach PbWO_4 .

6. Literatura

- [1] C.H. Yang, J.L. Li, B. Wang, Cryst. Res. Technol. 39 (2004) 297
- [2] I. Bhaumik, S. Ganesamoorthy, A.K. Karnal, V.K. Wadhawan, J. Cryst. Growth 275 (2005) e839
- [3] A.A. Annenkov, M.V. Korzhik, P. Lecoq, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A 490 (2002) 30
- [4] K. Tanji, M. Ishii, Y. Usuki, M. Kobayashi, K. Hara, H. Takano, N. Senguttuvan, J. Cryst. Growth 204 (1999) 505
- [5] Y. Huang, W. Zhu, X. Feng, Y. Duan, Z. Man, J. Cryst. Growth 247 (2003) 387
- [6] X. Liu, G. Hu, X. Feng, Y. Huang, Y. Zhang, Phys. Stat. Sol. A 190 (2002) R1
- [7] M. Leonowicz „Podstawy Nauki o Materiałach I”, Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, e-podręcznik str. 97
- [8] L.S. Cavalcante, J.C. Szancoski, V.C. Albarici, J.M.E. Matos, J.A. Varela, E. Longo, Mater. Sci. Eng. B 150 (2008) 18
- [9] M. Itoh, M. Fujita, Phys. Rev. B 62 (2000) 12825
- [10] I.S. Mirov, V.V. Fedorov, I.S. Moskalev, D.V. Martyshkin, S.Y. Beloglovski, S.F. Burachas, Y.A. Saveliev, A.M. Tseitline, Opt. Mater. 31 (2008) 94
- [11] M. Nikl, Meas. Sci. Technol. 17 (2006) R37
- [12] A.T. Nassalski, „Wspólny detektor do tomografii pozytonowej i rentgenowskiej” rozprawa doktorska, Świerk 2010
- [13] Z. Qi, C. Shi, D. Zhou, H. Tang, T. Liu, T. Hu, Physica B 307 (2001) 45
- [14] S. Baccaro, B. Borgia, A. Cecilia, I. Dafinei, M. Diemoz, P. Fabeni, M. Nikl, M. Martini, M. Montecchi, G. Pazzi, G. Spinolo, A. Vedda, Nucl. Phys. B 61B (1998) 66
- [15] S.K. Arora, B. Chudasama, Cryst. Growth & Design 7 (2007) 296
- [16] H.B. Fu, C.S. Pan, L.W. Zhang, Y.F. Zhu, Mater. Res. Bull. 42 (2007) 696
- [17] S. Burachas, S. Beloglovski, I. Makov, Y. Saveliev, N. Vassilieva, M. Ippolitov, V. Manko, S. Nikulin, A. Vassiliev, A. Apanasenko, G. Tamulaitis, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A 486 (2002) 83
- [18] M. Ippolitova, S. Beloglovsky, M. Bogolubsky, S. Burachas, S. Erin, A. Klovning, A. Kuriakin, V. Lebedev, M. Lobanov, O. Maeland, V. Manko, S. Nikulin, A. Nyanin, O. Odland, V. Punin, S. Sadovsky, V. Samoilenko, Y. Sibiriyak, B. Skaali, A. Tsvetkov, Y. Vinogradov, A. Vasiliev, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A 486 (2002) 121
- [19] <http://aliceinfo.cern.ch/>
- [20] www.dydaktykafizyki.us.edu.pl/prezentacje/CERN

- [21] Y. Huang, H.J. Seo, Q. Feng, S. Yuan, *Mater. Sci. Eng. B* 121 (2005) 103
- [22] M. Kobayashi, S. Sugimoto, Y. Yoshimura, Y. Usuki, M. Ishii, N. Senguttuvan, K. Tanji, M. Nikl, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* 459 (2001) 482
- [23] B.G. Han, X.Q. Feng, G.Q. Hu, P.C. Wang, Z.W. Yin, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 2831
- [24] Y. Huang, H.J. Seo, Y. Yang, J. Zhang, *Mater. Chem. Phys.* 91 (2005) 424
- [25] Y. Huang, K. H. Jang, K. Jang, H.J. Seo, *Physica B* 403 (2008) 75
- [26] Y. Huang, T. Tsuboi, H.J. Seo, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 5839
- [27] V.G. Kessler, N. Turova, A.N. Panov, Z.A. Starikova, A.I. Yanovsky, Y.T. Struchkov, D. Benlian, *Polyhedron* 17 (1998) 4189
- [28] J.H. Ryu, J.W. Yoon, K.B. Shim, *Solid State Commun.* 133 (2005) 657
- [29] G. Zhou, S. Wang, M. Lu, Z. Xiu, H. Zhang, *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 138
- [30] L. Huo, Y. Chu, *Mater. Letters* 60 (2006) 2675
- [31] Y. Wang, L. Yang, Y. Wang, X. Wang, G. Han, *J. Alloys Compd.* 554 (2013) 86
- [32] J. Geng, J.J. Zhu, H.Y. Chen, *Cryst. Growth & Design* 6 (2006) 321
- [33] T. Thongtem, S. Kaowphong, S. Thongtem, *Ceram. Int.* 35 (2009) 1103
- [34] R.E. Riman, W.L. Suchanek, M.M. Lencka, *Ann. Chim. Sci. Mater.* 27 (2002) 15
- [35] Q. Dai, H. Song, X. Ren, S. Lu, G. Pan, X. Bai, B. Dong, R. Qin, X. Qu, H. Zhang, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 19694
- [36] W. Pisarski, J. Pisarska, T. Goryczka, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, *J. Alloys Compd.* 398 (2005) 272
- [37] G.H. Beall, L.R. Pinckney, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 5
- [38] M. Mortier, *Philos. Mag. B* 82 (2002) 745
- [39] Ch. Liu, J. Heo, *Inter. J. Appl. Glass Sci.* 5 (2014) 104
- [40] M. Ferrari, G.C. Righini, *Inter. J. Appl. Glass Sci.* 6 (2015) 240
- [41] S. Fujita, S. Tanabe, *Inter. J. Appl. Glass Sci.* 6 (2015) 356
- [42] M.J. Pascual, C. Garrido, A. Duran, A. Miguel, L. Pascual, A. de Pablos-Martin, J. Fernandez, R. Balda, *Inter. J. Appl. Glass Sci.* 7 (2016) 27
- [43] Ch. Rüssel, Ch. Bocker, M. Stoica, K. Thieme, A. Keshavarzi, *J. Chem. Technol. Metall.* 50 (2015) 357
- [44] M. Sitarz, M. Szumera, *J. Therm. Anal. Calorim.* 91 (2008) 255
- [45] M. Sitarz, K. Bulat, A. Wajda, M. Szumera, *J. Therm. Anal. Calorim.* 113 (2013) 1363

- [46] A.J. Stevenson, H. Serier-Brault, P. Gredin, M. Mortier, J. Fluor. Chem. 132 (2011) 1165
- [47] P.P. Fedorov, A.A. Luginina, A.I. Popov, J. Fluor. Chem. 172 (2015) 22
- [48] W.A. Pisarski, Ł. Grobelny, J. Pisarska, R. Lisiecki, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, Laser Physics 20 (2010) 649
- [49] L. Stoch, Opt. Appl. 33 (2003) 115
- [50] S. Tanabe, H. Hayashi, T. Hanada, N. Onodera, Opt. Mater. 19 (2002) 343
- [51] X. Qiao, X. Fan, M. Wang, X. Zhang, Opt. Mater. 27 (2004) 597
- [52] F. Bao, Y. Wang, Z. Hu, Mater. Res. Bull. 40 (2005) 1645
- [53] M. Mortier, F. Auzel, J. Non-Cryst. Solids 256&257 (1999) 361
- [54] M. Mortier, G. Patriarche, J. Mater. Sci. 35 (2000) 4849
- [55] M. Mortier, A. Monteville, G. Patriarche, G. Maze, F. Auzel, Opt. Mater. 16 (2001) 255
- [56] M. Mortier, P. Goldner, C. Chateau, M. Genotelle, J. Alloys Compd. 323-324 (2001) 245
- [57] M. Mortier, J. Non-Cryst. Solids 318 (2003) 56
- [58] G. Dantelle, M. Mortier, G. Patriarche, D. Vivien, J. Solid State Chem. 179 (2006) 1995
- [59] J. Mendez-Ramos, V.Lavin, I.R.Martin, U.R.Rodriguez-Mendoza, J.A.Gonzalez-Almeida, V.D. Rodriguez, A.D. Lozano-Gorrin, P. Nunez, J. Alloys Compd. 323-324 (2001) 753
- [60] L.L. Kukkonen, I.M. Reaney, D. Furniss, A.B. Seddon, Phys. Chem. Glasses 42 (2001) 265
- [61] L.L. Kukkonen, I.M. Reaney, D. Furniss, M.G. Pellatt, A.B. Seddon, J. Non-Cryst. Solids 290 (2001) 25
- [62] M. Beggiora, I.M. Reaney, A.B. Seddon, D. Furniss, S.A. Tikhomirova, J. Non-Cryst. Solids 326&327 (2003) 476
- [63] V.K. Tikhomirov, V.D. Rodriguez, J. Mendez-Ramos, P. Nunez, A.B. Seddon, Opt. Mater. 27 (2004) 543
- [64] V.K. Tikhomirov, J. Mendez-Ramos, V.D. Rodriguez, D. Furniss, A.B. Seddon, Opt. Mater. 28 (2006) 1143
- [65] J. Pisarska, W.A. Pisarski, Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B 50 (2009) 189

- [66] W. Pisarski, T. Goryczka, J. Pisarska, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 492
- [67] A.S. Gouveia-Neto, E.B. da Costa, L.A. Bueno, S.J.L. Ribeiro, *J. Alloys Compd.* 375 (2004) 224
- [68] W. Ryba-Romanowski, G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, B. Klimesz, M. Żelechower, *J. Non-Cryst. Solids* 345&346 (2004) 391
- [69] W.A. Pisarski, J. Pisarska, Nr patentu: P.213002 (2013)
- [70] Z. Pan, A. Ueda, M. Hays, R. Mu, S.H. Morgan, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 801
- [71] M.A.P. Silva, Y. Messaddeq, V. Briois, M. Poulain, F. Villain, S.J.L. Ribeiro, *J. Phys. Chem. Solids* 63 (2002) 605
- [72] S.N. Achary, A.K. Tyagi, P. Balog, J. Köhler, *J. Alloys Compd.* 417 (2006) 250
- [73] M.A.P. Silva, Y. Messaddeq, V. Briois, M. Poulain, S.J.L. Ribeiro, *J. Braz. Chem. Soc.* 13 (2002) 200
- [74] Y. Liu, Q.B. Yang, G. Ren, C. Xu, Y. Zhang, *J. Alloys Compd.* 467 (2009) 351
- [75] J. Pisarska, W. Ryba-Romanowski, G. Dominiak-Dzik, T. Goryczka, W.A. Pisarski, *J. Alloys Compd.* 451 (2008) 223
- [76] W.A. Pisarski, J. Pisarska, R. Lisiecki, Ł. Grobelny, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, *Opt. Mater.* 31 (2009) 45
- [77] W.A. Pisarski, J. Pisarska, M. Mączka, R. Lisiecki, Ł. Grobelny, T. Goryczka, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, *Spectrochim. Acta A* 79 (2011) 696
- [78] J. Wang, X. Qiao, X. Fan, M. Wang, *Physica B* 353 (2004) 242
- [79] G.A. Appleby, A. Edgar, G.V.M. Williams, A.J.J. Bos, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 101902
- [80] U. Skrzypczak, C. Pfau, C. Bohley, G. Seifert, S. Schweizer, *J. Non-Cryst. Solids* 363 (2013) 205
- [81] U. Skrzypczak, C. Pfau, C. Bohley, G. Seifert, S. Schweizer, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 10630
- [82] U. Skrzypczak, C. Pfau, G. Seifert, S. Schweizer, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 13087
- [83] C.J. Alvarez, R.L. Leonard, S.K. Gray, J.A. Johnson, A.K. Petford-Long, *J. Amer. Ceram. Soc.* 98 (2015) 1099
- [84] H. Jin, Z. Mo, X. Zhang, L. Yuan, M. Yan, L. Li, *J. Lumin.* 175 (2016) 187
- [85] Y. Hatefi, N. Shahtahmasebi, A. Moghimi, E. Attaran, *J. Lumin.* 131 (2011) 114

- [86] M. Secu, C.E. Secu, C. Bartha, J. Eur. Ceram. Soc. 36 (2016) 203
- [87] J. Pisarska, T. Goryczka, W.A. Pisarski, Solid State Phenom. 130 (2007) 263
- [88] J. Pisarska, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, T. Goryczka, W.A. Pisarski, Chem. Phys. Letters 489 (2010) 198
- [89] J. Pisarska, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, G. Dominiak-Dzik, T. Goryczka, Ł. Grobelny, W.A. Pisarski, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 1228
- [90] M. Rada, S. Rada, E. Culea, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 2024
- [91] W.A. Pisarski, J. Pisarska, Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A 47 (2006) 159
- [92] A.G. Souza Filho, J. Mendes Filho, F.E.A. Melo, M.C.C. Custodio, R. Lebullenger, A.C. Hernandez, J. Phys. Chem. Solids 61 (2000) 1535
- [93] I.Z. Hager, J. Phys. Chem. Solids 70 (2009) 210
- [94] H. Sun, J. Yang, L. Zhang, J. Zhang, L.Hu, Z. Jiang, Solid State Commun. 133 (2005) 753
- [95] S. Tanabe, J. Kang, T. Hanada, N. Soga, J. Non-Cryst. Solids 239 (1998) 170
- [96] J. Pisarska, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 285101
- [97] J. Pisarska, Opt. Mater. 31 (2009) 1784
- [98] J. Pisarska, W.A. Pisarski, W. Ryba-Romanowski, Opt. Laser Technol. 42 (2010) 805
- [99] J. Pisarska, L. Žur, W.A. Pisarski, Spectrochim. Acta A 79 (2011) 705
- [100] J. Pisarska, L. Žur, W.A. Pisarski, Phys. Stat. Sol. A 209 (2012) 1134
- [101] M. Jayasimhadri, K. Jang, H.S. Lee, B. Chen, S-S. Yi, J-H. Jeong, J. Appl. Phys. 106 (2009) 013105
- [102] N. Shanta Singh, R.S. Ningthoujam, M.N. Luwang, S. D. Singh, R. K. Vatsa, Chem. Phys. Letters 480 (2009) 237
- [103] S. P. Sinha, *Complexes of the Rare Earth*, Pergamon Press Oxford 1966
- [104] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, J. Chem. Phys. 49 (1968) 4450
- [105] S. Cenk, B. Demirata, M.L. Öveçoglu, G. Özen, Spectrochim. Acta Part A 57 (2001) 2367
- [106] G. Özen, A. Aydinli, S. Cenk, A. Sennaroğlu, J. Lumin. 101 (2003) 293
- [107] W.A. Pisarski, T. Goryczka, J. Pisarska, W. Ryba-Romanowski, J. Phys. Chem. B 111 (2007) 2427
- [108] A.C. Yanes, J. Del-Castillo, J. Mendez-Ramos, V.D. Rodriguez, M.E. Torres, J. Arbiol, Opt. Mater. 29 (2007) 999

- [109] N. Maruyama, T. Honma, T. Komatsu, J. Solid State Chem. 182 (2009) 246
- [110] P. Babu, K.H. Jang, E.S. Kim, L. Shi, H.J. Seo, F. Rivera-López, U.R. Rodríguez-Mendoza, V. Lavín, R. Vijaya, C.K. Jayasankar, L. Rama Moorthy, J. Appl. Phys. 105 (2009) 013516
- [111] E. Malchukova, B. Boizot, Mater. Res. Bull. 45 (2010) 1299
- [112] K. Shioi, Y. Michiue, N. Hirosaki, R.-J. Xie, T. Takeda, Y. Matsushita, M. Tanaka, Y. Q. Li, J. Alloys Compd. 509 (2011) 332
- [113] Z. Wang, Y. Wang, Y. Li, B. Liu, J. Alloys Compd. 509 (2011) 343
- [114] Ch. Shi, Y. Wei, X. Jang, D. Zhou, Ch. Guo, J. Liao, H. Tang, Chem. Phys. Letters 328 (2000) 1
- [115] J. Xie, Y. Shi, H. Yuan, J. Wang, Y. Hu, L. Chen, W. Xiong, Ch. Ye, J. Liao, Nuclear Research A 604 (2009) 527
- [116] W. Li, Y. Long, X. Feng, J. Zhao, Phys. Stat. Sol. A 206 (2009) 1584
- [117] J. Pisarska, I. Czopek, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, T. Goryczka, W.A. Pisarski, Ceram. Int. 39 (2013) 9151
- [118] I. Czopek, J. Pisarska, T. Goryczka, W.A. Pisarski, Proc. ICTON 2016, w druku
- [119] V.K. Tikhomirov, D. Furniss, A.B. Seddon, M. Ferrari, R. Rolli, J. Mater. Sci. Lett. 21 (2002) 293
- [120] W.A. Pisarski, J. Pisarska, D. Dorosz, J. Dorosz, Mater. Chem. Phys. 148 (2014) 485
- [121] K. Linganna, K. Suresh, S. Ju, W.-T. Han, C.K. Jayasankar, V. Venkatramu, Opt. Mater. Express 5 (2015) 1689
- [122] Y. Huang, H. J. Seo, W. Zhu, Y. Yang, Phys. Stat. Sol. A 202 (2005) 462
- [123] W.A. Pisarski, J. Pisarska, I. Czopek, T. Goryczka, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, J. Am. Ceram. Soc. 96 (2013) 1685

7. Dorobek naukowy

Publikacje:

- [1] D. Pentak, A. Sułkowska, **I. Czopek**, B. Bojko, J. Równicka-Zubik, W. Sułkowski, Thermotropic Phase Behavior of Liposomy Entrapped 5-Fu and LC, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2010.
- [2] **I. Czopek**, A. Kos, M. Żądło, S. Maślanka, A. Hałas, N. Młynarczyk, W. Sułkowski, Liposomes as carriers of anticancer drugs, *Contemporary Oncology*, 2011.
- [3] A. Hałas, **I. Czopek**, D. Pentak, A. Kos, S. Maślanka, N. Młynarczyk, W. Sułkowski, Liposomes application for transport vanadium (IV) complexes in antitumor therapy, *Contemporary Oncology*, 2011.
- [4] J. Równicka-Zubik, **I. Czopek**, A. Hartabus, Z. Zawada, M. Maciążek-Jurczyk, T. Szkudlarek, A. Sułkowska, A. Kos, M. Żądło, W. Sułkowski, Liposomes as carriers of anticancer medicines, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2012.
- *[5] W.A. Pisarski, J. Pisarska, **I. Czopek**, T. Goryczka, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski
Enhanced and long-lived near-infrared luminescence of Er^{3+} ions in lead borate glass-ceramics containing PbWO_4 nanocrystals
Journal of the American Ceramic Society **96** (2013) 1685-1687
(MNiSW = 45 pkt, IF = 2.272)
- *[6] J. Pisarska, **I. Czopek**, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, T. Goryczka, W.A. Pisarski,
 PbWO_4 formation during controlled crystallization of lead borate glasses,
Ceramics International **39** (2013) 9151-9156
(MNiSW = 40 pkt, IF = 1.751)
- [7] A. Kos, **I. Czopek**, J. Pisarska, W.A. Pisarski, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, Energy transfer processes from Yb^{3+} to Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Er}$ or Tm) in heavy metal glass, *Journal of Rare Earths* **32** (2014) 263-266
- *[8] **I. Czopek**, J. Pisarska, T. Goryczka, W.A. Pisarski,
 PbWO_4 micro-/nanocrystals in transparent glass-ceramics:
Synthesis, structure-property relationship and lanthanide doping,
Proceedings ICTON 2016, in press.

* Publikacje związane z rozprawą doktorską

Komunikaty konferencyjne:

- [1] W.W. Sułkowski, D. Pentak, A. Sułkowska, **I. Czopek**, Application of Liposomes Obtained by the Modified Reverse Phase Evaporation Method as a Carrier used in the Multidrug Therapy, IUPAC 5th International Symposium on Novel Materials and Synthesis & 19th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Shanghai 2009.
- [2] A. Kos, S. Maślanka, **I. Czopek**, N. Młynarczyk, M. Bartoszek, J. Polak, W.W. Sułkowski, Comparative adsorption of heavy metals to humic and fulvic acids accumulated in bottom sediments of Goczałkowice Reservoir, 15th International Conference on Heavy Metals in the Environment.
- [3] N. Młynarczyk, M. Bartoszek, J. Polak, A. Kos, **I. Czopek**, J. Płoszaj, W.W. Sułkowski, Forms of Phosphorus in Bottom Sediments from the Goczałkowice Dam Reservoir, The 18th International Conference on Phosphorus Chemistry.
- [4] **I. Czopek**, D. Pentak, A. Kos, S. Maślanka, N. Młynarczyk, W.W. Sułkowski, Liposomy jako nośniki leków przeciwnowotworowych, VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej „Analityka dla Społeczeństwa XXI wieku”, Kraków, 2010.
- [5] **I. Czopek**, D. Pentak, A. Kos, S. Maślanka, N. Młynarczyk, W.W. Sułkowski, Spektroskopowe oznaczanie cytostatyków wbudowanych w pęcherzyki liposomalne, 53 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Gliwice, 2010.
- [6] **I. Czopek**, A. Kos, S. Maślanka, N. Młynarczyk, W.W. Sułkowski, Zastosowanie spektroskopii UV-Vis, H-NMR do oznaczania cytostatyków zamkniętych w pęcherzykach liposomalnych, 54 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Lublin, 2011.
- [7] **I. Czopek**, A. Kos, M. Żądło, W.W. Sułkowski, Zastosowanie liposomów do inkapsulacji leków przeciwnowotworowych stosowanych w chemioterapii, 19 Konwersatorium Chemii Medycznej, Lublin, 2011.
- [8] **I. Czopek**, Liposomes as carriers of anticancer drugs, II Congress of contemporary oncology, Poznań, 2011.
- [9] **I. Czopek**, A. Sułkowska, A. Kos, M. Żądło, N. Młynarczyk A. Hałas, W.W. Sułkowski, Liposomes application for transport vanadium complexes in antitumor therapy, II Congress of Contemporary Oncology, Poznań, 2011.
- [10] **I. Czopek**, A. Kos, M. Żądło, S. Maślanka, A. Hałas, N. Młynarczyk, W.W. Sułkowski, Liposomes as carriers of anticancer drugs, 3rd Congress of Contemporary Oncology, Poznań 2011.
- [11] A. Kos, **I. Czopek**, M. Żądło, S. Maślanka, N. Młynarczyk, M. Bartoszek, J. Polak, W. W. Sułkowski, The spectroscopic study of seasonal changes of properties humic acids extracted from bottom sediments, 9th International Conference Humic Substances in Ecosystems.

[12] J. Równicka-Zubik, **I. Czopek**, A. Sułkowska, W.W. Sułkowski, Liposomes as a System In the Transport of Drugs Used In Multi-drug Therapy, 11th ICFPAM Conference, Symposium 8 Biomaterials, RPA, 2011

[13] **I. Czopek**, A. Kos, M. Żądło, M. Wójcik, M. Siołek, Ł. Adam, W.W. Sułkowski, Zastosowanie liposomów do enkapsulacji leków przeciwnowotworowych stosowanych do chemioterapii raka płuc, 55 Zjazd PTChem i SITPChem, Białystok, 2012.

[14] **I. Czopek**, M. Żądło, S. Maślanka, Badanie zawartości laktozy w serwatce poprodukcyjnej, 56 Zjazd PTChem i SITPChem, Siedlce, 2013

[15] A. Kos, **I. Czopek**, J. Pisarska, W.A. Pisarski, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, Procesy transferu energii z Yb^{3+} do Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Er}$ lub Tm) w szklach na bazie metali ciężkich, VII Seminarium Naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”, Katowice, 2013

* [16] **I. Czopek**, A. Kos, J. Pisarska, W. Pisarski, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, Spektroskopia optyczna jonów Eu^{3+} w ołowiowo-boranowych materiałach szklano-ceramicznych zawierających fazę PbWO_4 , VII Seminarium Naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”, Katowice, 2013

[17] A. Kos, **I. Czopek**, J. Pisarska, W.A. Pisarski, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, Energy Transfer Processes from Yb^{3+} To Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Er}$ or Tm) in Heavy Metal Glasses, International Conference on Rare Earth Materials Advances in Synthesis, Studies and Applications, (REMAT), Wrocław, 2013

* [18] **I. Czopek**, A. Kos, J. Pisarska, W. Pisarski, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, Excitation and Emission Spectra of Eu^{3+} in Lead Borate Glass-Ceramics Containing PbWO_4 Crystalline Phase, International Conference on Rare Earth Materials Advances In Synthesis, Studies and Applications, (REMAT), Wrocław, 2013

* [19] **I. Czopek**, A. Kos, J. Pisarska, W. Pisarski, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, Spectroscopy of Dy^{3+} and Eu^{3+} in lead borate glass-ceramics containing PbWO_4 phase, The 4th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, (IWASOM), Gdańsk, 2013

[20] A. Kos, **I. Czopek**, J. Pisarska, W.A. Pisarski, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, Energy Transfer from Yb^{3+} to Tm^{3+} Ions in Heavy Metal Glasses, The 4th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM), Gdańsk, 2013

* Komunikaty konferencyjne związane z rozprawą doktorską